



Photoémission dans le référentiel moléculaire : une sonde de la dynamique électronique et nucléaire et de l'état de polarisation du rayonnement ionisant

Kevin Veyrinas

► To cite this version:

Kevin Veyrinas. Photoémission dans le référentiel moléculaire : une sonde de la dynamique électronique et nucléaire et de l'état de polarisation du rayonnement ionisant. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112060 . tel-01236479

HAL Id: tel-01236479

<https://theses.hal.science/tel-01236479>

Submitted on 1 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 288 :
ONDES ET MATIÈRE

Laboratoire : *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay*

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Kévin VEYRINAS

Photoémission dans le référentiel moléculaire : une sonde de la
dynamique électronique et nucléaire *et* de l'état de polarisation
du rayonnement ionisant

Soutenue le 30 avril 2015

Composition du jury :

Directeur de thèse : Danielle DOWEK

Directeur de Recherche (Université Paris-Sud)

Rapporteurs : Maria Novella PIANCASTELLI
Eric MÉVEL

Professeur (Uppsala University)
Professeur (Université de Bordeaux)

Examineurs : Bertrand CARRÉ
Fernando MARTÍN
Michael MEYER
Jacques ROBERT

Directeur de Recherche (CEA Saclay)
Professeur (Universidad Autónoma de Madrid)
Directeur de Recherche (XFEL)
Professeur (Université Paris-Sud)

A mes grands-pères, André et Claude, partis trop tôt,

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les personnes qui m'ont fait l'honneur de constituer mon jury : les deux rapporteurs Maria Novella Piancastelli et Eric Mével (encore pardon pour les délais de lecture !), les examinateurs Michael Meyer, Fernando Martín et Bertrand Carré, et Jacques Robert qui a présidé ce jury. Je remercie en particulier Michael Meyer et Fernando Martín qui ont fait le voyage depuis l'Allemagne et l'Espagne, respectivement, pour participer à ma soutenance de thèse. Merci à tous pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail et pour vos commentaires.

Il est difficile d'exprimer en seulement quelques mots toute la reconnaissance que j'ai envers Danielle Dowek. Je me rappelle parfaitement de notre première rencontre pour un stage de Licence 3 (Magistère 1 et non Master 1 !) dans ton bureau au LCAM : c'était il y a sept ans. Au cours de ces sept années, durant lesquelles tu as été mon encadrante de stage puis ma directrice de thèse, j'ai profité de tes conseils, ta disponibilité, mais aussi de ta confiance, ton soutien et ta sympathie. Tu m'as également transmis ta rigueur, tes connaissances et ton honnêteté. Merci Danielle, merci pour tout. Je n'oublie pas l'aide inestimable de Jean-Christophe Houver sur l'aspect expérimental et le développement de nouveaux outils d'analyse. Merci pour ta disponibilité à toute heure et tes conseils avisés. Je dis un très gros « merci ! » à Sonia Marggi Poullain pour tout ce qu'on a partagé : notre bureau, les heures de montage/démontage de la « manip », les longues nuits à SOLEIL (à travailler !), un appartement (pendant quelques mois) et quelques leçons d'espagnol. Merci pour ton soutien et ta bonne humeur ! Toujours dans notre groupe des Corrélations Vectorielles, je remercie Nicolas Saquet, Pierre Billaud et Raluca Cireasa avec qui j'ai apprécié de travailler. Un grand merci également à Mogens Lebech : ce fut un réel plaisir de partager chaque année tes vacances à SOLEIL, au cours desquelles j'ai pleinement profité de tes connaissances et de ton expérience du spectromètre. Je n'oublierai pas notre passion commune pour la nourriture de SOLEIL : grâce à toi je n'étais pas tout le temps le dernier à finir de manger.

Au-delà de notre équipe, ce fut un réel plaisir de travailler à l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, et je remercie Philippe Bréchnignac et Bernard Bourguignon qui m'ont successivement accueilli en son sein. En particulier, je tiens à remercier chaleureusement mes colocataires du 2^e étage du bâtiment 350. J'adresse ici un merci spécial à Éric Bouisset, mon « voisin d'en face », avec qui j'ai eu la chance de converser longuement. Je garde notamment en mémoire le réel plaisir que j'ai eu à parler « sport » avec toi et à t'écouter me raconter tes aventures (raisonnables ?). Ta volonté à ce sujet est pour moi un modèle : « les grandes courses, c'est fini maintenant ! », « bon, une dernière... ». Et promis, un jour je participerai à la Route des 4 Châteaux ! Sûrement avant que tu n'obtiennes ton hélicoptère... Je remercie également Osman Atabek, Éric Charron et Arne Keller, « nos » théoriciens, ainsi que Jean-Yves Bazzara, Alexis Marié, Marc Roullia, Olivier Moustier, Annie Klisnick, Denis Cubaynes, Ségolène Diehl-Guilbaud et Jean-Marc Bizau, pour les nombreuses discussions que ce soit autour de cafés (parfois accompagnés de crêpes et gâteaux) ou plus simplement

dans le couloir. Merci pour votre accueil, votre gentillesse et votre disponibilité qui rendent l'ambiance si agréable au laboratoire. J'ai évidemment une grosse pensée pour mes camarades « thésards » Andréa, Jérémy, Raiju et Ibrahim. Je remercie en particulier Andréa pour son soutien durant ma période de rédaction. Je n'oublie bien évidemment pas les collègues du bâtiment 351 et ceux, un peu plus loin, du 210. Je remercie en particulier Valérie Martineau qui a dû, pour chacune de mes missions sauf peut-être la dernière, m'expliquer avec calme et pédagogie comment réserver mes billets d'avion sur le site du CNRS. Merci également à Jérôme Guigand, Sylvain Lupone, Madhan Bahia et Frédéric Pascal pour le soutien technique et logistique au cours de nos différentes campagnes d'expériences.

Les diverses collaborations développées par l'équipe m'ont permis de rencontrer un grand nombre de chercheurs avec qui il fut plaisant de travailler. Je remercie chaleureusement Laurent Nahon, Gustavo Garcia et Jean-François Gil pour leur accueil sur la ligne DESIRS (SOLEIL) et leur aide précieuse pendant nos multiples « runs ». Un grand merci également à Catalin Miron, Christophe Nicolas, Minna Patanen et le reste de l'équipe pour leur disponibilité et leur aide pendant notre semaine d'expériences sur la ligne PLEIADES (SOLEIL). Je remercie tous les membres du groupe Attophysique du CEA Saclay, parmi lesquels Vincent Gruson, Sébastien Weber, Lou Barreau, Antoine Camper, Pascal Salières et Bertrand Carré, pour les expériences menées en collaboration, ainsi que Jean-François Hergott et Fabien Lepetit pour leur soutien dans l'utilisation du laser PLFA. Je remercie Robert R. Lucchese, de l'Université Texas A&M, et Alicia Palacios et Fernando Martín, de l'Universidad Autónoma de Madrid, pour leur soutien théorique considérable. Je remercie également Michael Meyer et ses collaborateurs de m'avoir accueilli au cours d'une de leurs campagnes d'expériences auprès du FEL FERMI.

Pendant ma thèse, j'ai eu l'opportunité d'enseigner au Département de Physique de l'Université Paris-Sud. Je tiens à remercier très chaleureusement Khuôn-Viêt Pham, pour sa disponibilité et sa confiance, ainsi que les collègues de la PCSO avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces trois années d'enseignement. Je remercie également tous mes étudiants ! Tellement d'anecdotes me viennent à l'esprit... J'espère simplement que vous avez pris autant de plaisir à m'écouter que moi à essayer de vous faire aimer la « Physique » ! (et à vous perdre de temps en temps !)

Je ne sais pas ce qu'il serait advenu de cette thèse et de moi sans les personnes qui ont égayé ma vie en dehors du laboratoire (parce qu'il y a une vie en dehors du laboratoire, oui). J'adresse ainsi toute ma reconnaissance à Erwan : merci pour ton soutien et ton aide en toutes circonstances, pour toutes les choses que tu m'as aidé à réaliser et pour toutes celles que tu m'as fait découvrir parmi lesquelles l'escalade, Metallica, Joe Satriani, *The Pick of Destiny* (« *the best movie ever* », n'est-ce pas Morgane ?), ou encore le Kouign-amann version brique. Un très gros merci également à Morgane pour son soutien, sa disponibilité... et pour avoir eu la patience de nous supporter avec Erwan en de nombreuses occasions ! En résumé, merci à vous deux pour votre AMITIÉ ! Merci aux compagnons Mathias, Bubu et Pinpin (pour ne citer qu'eux) pour toutes ces soirées dans « notre 5^e ». Je regretterai les casse-croûte du

dimanche au « QG » et n'ajouterais qu'une chose : vive le maître Fred et vive le Lexique ! Je n'oublie pas mes amis de longue date : Marie et Aymeric, Marie J., Antonin, David, Anaëlle, Laure, Charlotte et les autres... qui, malgré la distance pour certains, sont fidèles depuis tant d'années. Merci à tous d'être là.

Enfin, je tiens à remercier (et le mot est faible !) ma famille qui m'a toujours encouragé dans mes choix. Mes parents d'abord, Jean-Claude et Sylvie, pour leur soutien et leur disponibilité sans faille. Si j'en suis là aujourd'hui, c'est grâce à vous ! Je pense également à mes frères, Cédric et Lucas, pour qui je ne suis pas disponible comme je le voudrais. Mais cela ne m'empêche pas de penser à vous tous les jours ! Merci à ma Mamie Chantal pour son intérêt dans ce que je fais et pour être venue à ma soutenance. Et merci à toi Papy Claude. Je remercie globalement tous mes oncles et toutes mes tantes pour ce qu'ils sont, et en particulier tonton Benoit qui a aussi fait le déplacement pour ma soutenance. Je remercie très chaleureusement Jean-Yves et Sylvie, « ne vous inquiétez pas, ce n'est que pour un mois... », pour leur soutien total et leur bonne humeur dans les derniers mois de ma thèse. Et Romain : merci pour ta chambre !

Last but not least, merci à toi Doud pour ta patience et ton soutien. Si les derniers mois de rédaction m'ont été difficiles, ils l'ont également été pour toi ! Merci de m'avoir supporté et changé les idées durant cette dernière (et longue) ligne droite.

Table des matières

Abréviations	7
Introduction.....	9
Chapitre I :	
Méthode des corrélations vectorielles dans l'étude de la photoionisation dissociative	13
Introduction.....	15
I-1 Dispositif expérimental.....	17
I-1.1 Double spectromètre des vitesses.....	17
I-1.1.A Dispositif CV-40.....	18
I-1.1.B Dispositif CV ^B -80	21
I-1.1.C Détecteur sensible en temps et en position.....	23
I-1.2 Enceintes et jets supersoniques	25
I-1.3 Sources de lumière.....	27
I-1.3.A Synchrotron de troisième génération SOLEIL	27
I-1.3.B Source XUV d'harmoniques du CEA Saclay	29
I-2 Acquisition des données.....	30
I-2.1 Chaîne d'acquisition : mise en forme et caractérisation des signaux	30
I-2.2 Chronologie de l'acquisition d'un événement de PID	30
I-2.3 Programme d'acquisition	31
I-2.4 Décorrélation	32
I-3 Résolution et simulation de la fonction d'appareil.....	33
I-3.1 Résolution et fonction d'appareil	33
I-3.2 Programme de simulation	37
Annexe I-1 : Spectromètre CV^B-80	39
Annexe I-2 : Chronologie de l'acquisition d'un événement de PID (A⁺, e).....	40
<i>Références.....</i>	<i>41</i>

Chapitre II :

Traitement des données multidimensionnelles relatives aux mesures en coïncidence 43

Introduction..... 45

II-1 Premières observables et sélection de l'ion fragment 46

Cas d'une réaction de PID induite en couche interne..... 50

II-2 Détermination des vecteurs vitesse..... 52

II-2.1 Centrages des distributions de position et de temps 52

II-2.2 Utilisation du champ magnétique 54

II-3 Sélection d'un processus : corrélations en énergie..... 55

II-3.1 Diagramme de corrélation des énergies cinétiques (E_{A+} , E_e) 56

II-3.2 Diagrammes de corrélation des énergies (E_{A+} , E_D) et (E_e , E_D) 57

II-4 Corrélations angulaires..... 58

II-4.1 Diagrammes de corrélation des événements mettant en jeu les angles d'émission dans le référentiel du laboratoire (χ , γ) et (χ_e , γ_e)..... 59

II-4.2 Diagrammes de corrélation des événements mettant en jeu les angles d'émission dans le référentiel moléculaire (θ_e , ϕ_e) 60

II-5 Outils 61

Références..... 62

Chapitre III :

Description angulaire de la photoémission dans le référentiel moléculaire 63

Introduction..... 65

III-1 Référentiels d'étude 66

III-1.1 Référentiel du laboratoire 66

Référentiel du champ : « <i>Field Frame</i> »	67
III-1.2 Référentiel moléculaire	68
III-2 Photoémission dans le référentiel du laboratoire	69
III-2.1 Cas des fragments ioniques	69
III-2.2 Cas des photoélectrons	70
III-3 Photoémission dans le référentiel moléculaire	71
III-3.1 PID induite par une polarisation linéaire ou circulaire	71
III-3.1.A Cas d'une polarisation linéaire	71
III-3.1.B Cas d'une polarisation circulaire	75
III-3.2 PID induite par une polarisation elliptique	78
III-3.3 Décomposition des fonctions F_{LN} en polynômes de Legendre	81
Références	83
 Chapitre IV :	
Polarimétrie moléculaire : la photoémission, une sonde originale de l'état de polarisation de la lumière	85
Introduction	88
IV-1 Etats de polarisation de la lumière	89
IV-1.1 Champ électrique et ellipse de polarisation	89
IV-1.2 Etats de polarisation particuliers	91
IV-1.2.A Etats de polarisation linéaire	91
IV-1.2.B Etats de polarisation circulaire	92
IV-1.3 Représentation et propagation d'un état de polarisation par le formalisme de Stokes-Mueller	93
IV-1.3.A Paramètres de Stokes d'une lumière totalement polarisée	93
IV-1.3.B Cas d'une lumière partiellement polarisée	94
IV-1.3.C Paramètres de Stokes normalisés et convention de signe	95
IV-1.3.D Propagation d'un état de polarisation : matrices de Mueller	96
IV-2 La méthode de « polarimétrie moléculaire »	97

IV-3 Une réaction prototype : la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$	99
IV-3.1 KECD des événements (N^+ , e) : sélection d'un processus	99
IV-3.2 Polarimétrie moléculaire	101
IV-3.2.A Distribution angulaire des ions fragments N^+ dans le référentiel du laboratoire	101
IV-3.2.B Photoémission dans le référentiel moléculaire	103
IV-3.2.C Ellipse de polarisation : polarimétrie moléculaire vs polarimétrie optique	105
IV-3.3 Compléments de la méthode	106
IV-4 Application à la caractérisation d'une ligne de lumière fonctionnant dans le domaine des X mous	108
IV-4.1 PID de CO et NO au seuil O(1s) : $h\nu = 550.5$ eV	110
IV-5 Complete determination of the state of elliptically polarized light by electron-ion vector correlations	113
Conclusion	119
Annexe IV-1 : Récapitulatif des représentations des principaux états de polarisation de la lumière	120
Annexe IV-2 : Matrice de Mueller d'un diatténuateur déphaseur	121
<i>Références</i>	122
Chapitre V :	
Caractérisation complète de l'état de polarisation d'harmoniques d'ordre élevé	125
Introduction	127
V-1 Processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé	129
V-2 Réactions de photoionisation dissociative induites par un train d'impulsions attosecondes	130
V-2.1 Contexte expérimental	131

V-2.2 Séparation des processus induits par chaque harmonique	133
V-2.3 Spectroscopie auprès du rayonnement synchrotron	135
V-3 Etat de polarisation d'un rayonnement harmonique	138
V-3.1 Fonction de transmission de la ligne optique.....	138
V-3.2 Etat complet de polarisation d'un rayonnement harmonique.....	142
V-3.2.A HHG dans N ₂ alignées par des impulsions IR polarisées linéairement	143
V-3.2.B HHG dans SF ₆ par des impulsions IR polarisées elliptiquement.....	152
V-3.2.C HHG à deux couleurs dans Ar par des impulsions polarisées circulairement	158
Conclusion	161
<i>Références.....</i>	<i>163</i>
 Chapitre VI :	
Dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire et dynamique ultrarapide dans la photoionisation dissociative de la famille de l'hydrogène : H ₂ , D ₂ et HD.....	165
Introduction et contexte	167
VI-1 Dichroïsme circulaire dans la photoionisation dissociative résonante des molécules H₂ et D₂ impliquant les états doublement excités Q₁ et Q₂ pour l'énergie d'excitation $h\nu = 32.5$ eV	174
VI-1.1 KECD des événements coïncidents (H ⁺ , e) et (D ⁺ , e)	174
VI-1.2 MFPADs induites par le rayonnement polarisé circulairement.....	176
VI-1.3 Intégrale sur l'angle polaire θ_e des fonctions F_{LN} : $IntF_{LN}(E_{H^+/D^+})$	178
VI-1.4 Décomposition en polynômes de Legendre : coefficients $C_{L'LN}(E_{H^+/D^+})$	182
VI-2 Photoionisation dissociative résonante de la molécule HD pour $h\nu = 32.5$ eV	186
VI-2.1 KECD des événements (H ⁺ , e) et (D ⁺ , e)	186
VI-2.2 Caractérisation des transitions parallèle et perpendiculaire.....	187

VI-2.3 Dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire	188
VI-3 Dépendance spectrale de la photoémission pour la PID résonante des molécules H₂, D₂ et HD	190
Conclusion et perspectives	193
Articles publiés	195
<i>Références</i>	<i>225</i>
Conclusion	229
Résumé	231
Abstract.....	232

Abréviations

AI : AutoIonisation

CAN : Convertisseur Analogique Numérique

CD : Dichroïsme Circulaire

CDAD : Circular Dichroism in Angular Distribution

CTNM : Convertisseur Temps Numérique Multivoies

CV : Corrélations Vectorielles

DSTP : Détecteur Sensible en Temps et en Position

FC : Franck-Condon

HHG : High Harmonic Generation

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

ID : Ionisation Directe

IP : Ionization Potential

KECD : Kinetic Energy Correlation Diagram

KER : Kinetic Energy Release

MCP : MicroChannel Plate

MFPAD : Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution

PI : PhotoIonisation

PID : PhotoIonisation Dissociative

PIND : PhotoIonisation Non Dissociative

PKE : Photoelectron Kinetic Energy

TAC : Time to Amplitude Converter

TOF : Time Of Flight

VUV : Vacuum UltraViolet

XUV : Extreme UltraViolet

ZI : Zone d'Interaction

Introduction

Les distributions angulaires des photoélectrons (PADs), résultant de l'ionisation monophotonique ou multiphotonique d'une molécule, sont sensibles aux états lié initial et final dans le continuum d'ionisation comme à la diffusion des photoélectrons par le potentiel anisotrope de l'ion moléculaire formé. Elles constituent un outil efficace pour caractériser la dynamique des processus de photoionisation (PI). Le développement d'expériences « complètes » permettant la mesure des distributions angulaires des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (MFPADs) pour chaque orientation de l'axe moléculaire par rapport à la polarisation du rayonnement ionisant a marqué une étape cruciale dans la compréhension des réactions de PI, donnant accès aux modules et phases relatives des éléments de matrice dipolaire qui caractérisent la transition considérée [1]. Plusieurs approches sont mises en œuvre pour déterminer les MFPADs, impliquant par exemple la mesure de PADs dans le référentiel du laboratoire pour des molécules préalablement alignées ou orientées par impulsions laser intenses [2–4], ou par excitation multiphotonique résolue rotationnellement [5]. La méthode mise en œuvre dans cette thèse tire parti des réactions de photoionisation dissociative (PID) induites dans un ensemble de molécules orientées aléatoirement, en mesurant en coïncidence les vecteurs vitesse d'émission du photoélectron et des ions fragments produits. Cette spectroscopie d'impulsions électron-ion de type COLTRIMS [6] ou Corrélations Vectorielles [7,8], combinée aux caractéristiques des synchrotrons de troisième génération, a été largement utilisée pour étudier l'ionisation induite en couche de valence [9–13] et en couche interne [14–17] de molécules linéaires puis polyatomiques par absorption d'un photon, ou par excitation multiphotonique [18]. L'avènement des sources laser femtosecondes, des lasers à électrons libres (FEL) et des sources secondaires sub-femtosecondes (trains d'impulsions attosecondes produits par génération d'harmoniques d'ordre élevé), dans le domaine du VUV et des X mous, étend ce champ d'investigation vers des études résolues en temps de la dynamique moléculaire photoinduite, par des schémas « pompe – sonde » d'ionisation à deux ou plusieurs photons [2,7,19].

Dans ce travail, nous explorons l'apport de la photoémission dans le référentiel moléculaire dans deux directions distinctes.

Concernant la dynamique de photoionisation, l'observable MFPAD est utilisée pour sonder la PID de la molécule H_2 qui, malgré son apparente simplicité, présente une dynamique ultrarapide très riche dans la région des états doublement excités Q_1 et Q_2 , où l'ionisation et la dissociation sont couplées sur une échelle de quelques femtosecondes. Celle-ci a donné lieu à des asymétries remarquables observées dans les MFPADs associées aux transitions parallèle et perpendiculaire [20,21], correspondant aux réactions de PI pour lesquelles l'axe moléculaire est orienté parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de polarisation linéaire de la lumière incidente, attribuées à des interférences quantiques entre des voies d'ionisation résonante et non résonante impliquant des cœurs ioniques de symétrie u et g différente [22]. Les expériences présentées ici pour les trois isotopes H_2 , D_2 et HD ,

réalisées avec un rayonnement polarisé circulairement, apportent des informations nouvelles par la mesure du dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire qui sonde très finement la phase relative entre les transitions parallèle et perpendiculaire, mettant en évidence un autre type de brisure de symétrie. L'interprétation de ces résultats s'appuie sur les calculs quantiques dépendant du temps développés dans le groupe du Pr. F. Martín (Universidad Autónoma de Madrid, Espagne).

Le deuxième axe de cette thèse met à profit le fait que l'état de polarisation le plus général du rayonnement ionisant est entièrement encodé dans l'expression de la MFPAD sous la forme des paramètres de Stokes. Cette propriété remarquable est à la base d'une méthode originale de « polarimétrie moléculaire », qui permet de caractériser complètement l'état de polarisation de la lumière incidente, incluant la distinction entre les composantes polarisée circulairement et non polarisée. Après avoir qualifié la méthode sur la ligne DESIRS (SOLEIL) délivrant des polarisations exotiques contrôlées par polarimétrie optique, en collaboration avec L. Nahon et G. Garcia, nous l'avons mise en œuvre tout d'abord sur la ligne PLEIADES dans le domaine X mou en collaboration avec l'équipe de C. Miron, puis sur la source laser PLFA (CEA Saclay) pour l'analyse de la polarisation elliptique du rayonnement harmonique généré dans des systèmes présentant une anisotropie, en collaboration avec l'équipe Attophysique du LIDyL.

Dans ces deux thématiques, l'obtention et l'exploitation des MFPADs reposent sur le formalisme développé en étroite collaboration avec le Prof. R. R. Lucchese (Texas A&M University, Etats-Unis) [13,23]. Les expériences ont bénéficié de l'utilisation complémentaire de deux types de source lumineuse accessibles sur le plateau de Saclay, le rayonnement synchrotron (SOLEIL) et la génération d'harmoniques d'ordre élevé conduisant à la production de trains d'impulsions attosecondes (LIDyL, CEA Saclay), combinée aux méthodes de spectroscopie d'impulsions électron-ion de type Corrélations Vectorielles et COLTRIMS.

Le présent manuscrit est organisé de la façon suivante : le Chapitre I présente les caractéristiques des différents ensembles des dispositifs expérimentaux utilisés. Les étapes du traitement des données multidimensionnelles et le formalisme général pour décrire les MFPADs sont respectivement introduits dans les Chapitres II et III. Le Chapitre IV développe la méthode de polarimétrie moléculaire sur la réaction choisie de PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ , ainsi qu'une première application de la méthode à la caractérisation de l'état de polarisation du rayonnement synchrotron opérant dans le domaine des X mous. Dans le Chapitre V, la polarimétrie moléculaire est utilisée pour déterminer complètement l'état de polarisation elliptique d'un rayonnement harmonique généré dans différents milieux atomique et moléculaire. Le Chapitre VI est dédié à l'étude de la dynamique ultrarapide associée aux réactions de PID induites dans les trois isotopes H_2 , D_2 et HD par une lumière polarisée circulairement. Enfin, une conclusion générale résume les résultats obtenus et présente les perspectives de ce travail de thèse.

Références

- [1] D. Dill, J. Chem. Phys. **65**, 1130 (1976).
- [2] C. Z. Bisgaard, O. J. Clarkin, G. Wu, A. M. D. Lee, O. Geßner, C. C. Hayden, and A. Stolow, Science **323**, 1464 (2009).
- [3] L. Holmegaard, J. L. Hansen, L. Kalhøj, S. Louise Kragh, H. Stapelfeldt, F. Filsinger, J. Küpper, G. Meijer, D. Dimitrovski, M. Abu-samha, C. P. J. Martiny, and L. Bojer Madsen, Nat. Phys. **6**, 428 (2010).
- [4] A. Rouzée, F. Kelkensberg, W. K. Siu, G. Gademann, R. R. Lucchese, and M. J. J. Vrakking, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **45**, 074016 (2012).
- [5] P. Hockett, M. Staniforth, and K. L. Reid, Mol. Phys. **108**, 1045 (2010).
- [6] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking, Rep. Prog. Phys. **66**, 1463 (2003).
- [7] J. A. Davies, R. E. Continetti, D. W. Chandler, and C. C. Hayden, Phys. Rev. Lett. **84**, 5983 (2000).
- [8] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, and D. Dowek, Phys. Rev. Lett. **84**, 5987 (2000).
- [9] A. V. Golovin, N. A. Cherepkov, and V. V. Kuznetsov, Z. Für Phys. At. Mol. Clust. **24**, 371 (1992).
- [10] S. Motoki, J. Adachi, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov, Phys. Rev. Lett. **88**, 063003 (2002).
- [11] O. Geßner, Y. Hikosaka, B. Zimmermann, A. Hempelmann, R. R. Lucchese, J. H. D. Eland, P.-M. Guyon, and U. Becker, Phys. Rev. Lett. **88**, 193002 (2002).
- [12] A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, A. V. Golovin, M. Lebech, D. Dowek, P. Lin, and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **117**, 8368 (2002).
- [13] M. Lebech, J. C. Houver, A. Lafosse, D. Dowek, C. Alcaraz, L. Nahon, and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **118**, 9653 (2003).
- [14] E. Shigemasa, J. Adachi, M. Oura, and A. Yagishita, Phys. Rev. Lett. **74**, 359 (1995).
- [15] T. Jahnke, T. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muñoz, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner, Phys. Rev. Lett. **88**, 073002 (2002).

- [16] W. B. Li, R. Montuoro, J. C. Houver, L. Journal, A. Haouas, M. Simon, R. R. Lucchese, and D. Dowek, *Phys. Rev. A* **75**, 052718 (2007).
- [17] C. Bomme, R. Guillemin, T. Marin, L. Journal, T. Marchenko, N. Trcera, R. K. Kushawaha, M. N. Piancastelli, M. Simon, M. Stener, and P. Decleva, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 194005 (2012).
- [18] S. Marggi Poullain, C. Elkharrat, W. B. Li, K. Veyrinas, J. C. Houver, C. Cornaggia, T. N. Rescigno, R. R. Lucchese, and D. Dowek, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 124024 (2014).
- [19] A. Vredenburg, W. G. Roeterdink, and M. H. M. Janssen, *J. Chem. Phys.* **128**, 204311 (2008).
- [20] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, L. Spielberger, O. Jagutzki, J. C. Houver, and D. Dowek, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 4683 (2003).
- [21] F. Martin, J. Fernandez, T. Havermeier, L. Foucar, T. Weber, K. Kreidi, M. Schoffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch, E. P. Benis, T. Osipov, A. L. Landers, A. Belkacem, M. H. Prior, H. Schmidt-Bocking, C. L. Cocke, and R. Dörner, *Science* **315**, 629 (2007).
- [22] J. Fernández and F. Martín, *New J. Phys.* **11**, 043020 (2009).
- [23] R. R. Lucchese, A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, M. Lebech, G. Raseev, and D. Dowek, *Phys. Rev. A* **65**, 020702 (2002).

Chapitre I :

Méthode des corrélations vectorielles dans l'étude de la photoionisation dissociative

Chapitre I :

Méthode des corrélations vectorielles dans l'étude de la photoionisation dissociative 13

Introduction 15

I-1 Dispositif expérimental..... 17

I-1.1 Double spectromètre des vitesses..... 17

I-1.1.A Dispositif CV-40..... 18

I-1.1.B Dispositif CV^B-80..... 21

I-1.1.C Détecteur sensible en temps et en position..... 23

I-1.2 Enceintes et jets supersoniques 25

I-1.3 Sources de lumière..... 27

I-1.3.A Synchrotron de troisième génération SOLEIL 27

I-1.3.B Source XUV d'harmoniques du CEA Saclay 29

I-2 Acquisition des données..... 30

I-2.1 Chaîne d'acquisition : mise en forme et caractérisation des signaux 30

I-2.2 Chronologie de l'acquisition d'un événement de PID 30

I-2.3 Programme d'acquisition 31

I-2.4 Décorrélation 32

I-3 Résolution et simulation de la fonction d'appareil..... 33

I-3.1 Résolution et fonction d'appareil 33

I-3.2 Programme de simulation 37

Annexe I-1 : Spectromètre CV^B-80 39

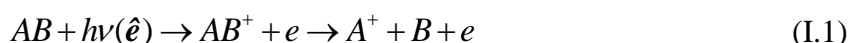
Annexe I-2 : Chronologie de l'acquisition d'un événement de PID (A⁺, e)..... 40

Références..... 41

Introduction

Cette thèse a pour objet l'exploitation de l'ensemble des potentialités qu'offre la mesure de la photoémission dans le référentiel moléculaire au cours d'une réaction de photoionisation (PI). Nous montrerons tout au long de ce travail la richesse de cette observable qui permet de caractériser les deux acteurs de cette interaction matière-rayonnement. En effet, appliqué à l'étude de la dynamique des processus de PI induits par l'absorption d'un photon, nous verrons qu'elle dépend fortement des états moléculaires impliqués dans ces réactions et de leur symétrie, mais aussi des corrélations électroniques induites par l'ionisation, et qu'elle constitue de ce fait une sonde sensible de la « matière ». Mais nous verrons également que l'état de polarisation du rayonnement incident est complètement encodé dans ces diagrammes d'émission, qui caractérisent ainsi la « lumière ». Pour cela, nous utilisons la méthode des corrélations vectorielles (CV) décrite en détail dans ce chapitre, et qui tire parti des réactions de photoionisation dissociative (PID).

Ce travail de thèse s'appuie en majeure partie sur l'étude de la PID induite en couche de valence, où l'absorption d'un photon provoque l'ionisation puis la dissociation d'une molécule, menant à la production d'un ion fragment, d'un fragment neutre et d'un photoélectron :



La détection en coïncidence des deux particules chargées, l'ion fragment et le photoélectron, constitue ce que nous appellerons un événement coïncident (A^+ , e).

Au cours du Chapitre IV, nous aborderons une série d'expériences visant à définir complètement l'ellipse de polarisation du rayonnement délivré par la ligne de lumière PLEIADES opérant dans les X-mous. Dans ce domaine d'énergie, la PI est induite en couche interne K ou L et suivie d'une relaxation par déclin Auger. Cette émission d'un ou plusieurs électrons Auger conduit à un ion moléculaire multichargé qui se dissocie en plusieurs fragments ioniques simplement ou multiplement chargés. Nous verrons dans le Chapitre II comment la méthode CV s'adapte à ces réactions impliquant la détection en coïncidence d'un électron et de plusieurs ions issus du même événement de PID.

Mais pour l'heure, focalisons-nous sur les processus de PID induits en couche de valence, Eq. (I.1), qui seront l'objet principal de cette thèse. Pour ce type de réaction, la méthode des corrélations vectorielles consiste à mesurer en coïncidence les trois composantes des vecteurs vitesse d'émission de l'ion fragment V_{A^+} et du photoélectron V_e issus du même événement de PID. Nous verrons plus loin dans ce chapitre qu'elles sont déduites de la mesure du temps de vol (en anglais *Time Of Flight*, TOF) T et des coordonnées d'impact (x, y) de chaque particule sur le détecteur qui lui est associé. On appelle corrélation vectorielle

(V_{A+} , V_e , \hat{e}) la corrélation de V_{A+} et V_e avec un troisième vecteur, noté \hat{e} , défini en fonction du caractère linéaire ou non de la polarisation du rayonnement absorbé : \hat{e} sera orienté le long de l'axe de polarisation pour une lumière polarisée linéairement, et dans la direction de propagation de l'onde lumineuse incidente dans le cas d'une polarisation circulaire, ou plus généralement elliptique. Les énergies cinétiques E_{A+} et E_e , des ions et des électrons, sont déduites du module de leur vecteur vitesse :

$$E = \frac{1}{2} m \mathbf{V}^2 = \frac{1}{2} m (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) \quad (\text{I.2})$$

où m est la masse de la particule.

La corrélation (E_{A+} , E_e) permet alors de séparer et d'identifier de manière non ambiguë les différents chemins réactionnels sondés, ainsi que les rapports de branchement entre processus correspondants (cf. Chapitre II). On définit ici un chemin réactionnel associé à un processus par l'ensemble constitué de l'état électronique de l'ion moléculaire formé après ionisation (AB^+) et de la limite de dissociation peuplée ($A^+ + B$). Enfin, l'analyse spatiale de la corrélation (V_{A+} , V_e , \hat{e}) conduit aux distributions angulaires des ions et des électrons dans le référentiel du laboratoire, mais aussi à la distribution angulaire des électrons dans le référentiel moléculaire, appelée *Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution* (MFPAD). Cette observable, dont le formalisme est développé dans le Chapitre III, est des plus sensibles puisqu'elle donne accès aux modules et phases des moments complexes de transition dipolaire [1], ainsi qu'à l'état complet de polarisation du rayonnement incident (cf. Chapitre IV).

Au cours de cette thèse, j'ai utilisé deux dispositifs expérimentaux basés sur le principe de spectroscopie en coïncidences des vitesses électron-ion et la même chaîne d'acquisition des données, mais reposant sur deux spectromètres fonctionnant différemment, en particulier pour ce qui concerne le contrôle des trajectoires des électrons. Le premier, nommé *CV-40* et précédemment développé dans l'équipe [2–4], a été monté dans l'enceinte SAPHIRS [5], munie d'un jet supersonique et installée au synchrotron SOLEIL. Il est doté de détecteurs à lignes à retard sensibles en temps et en position (DLD-40 fabriqués par la société RoentDek) de 40 mm de diamètre, ainsi que de lentilles électrostatiques pour le guidage des particules. Le second spectromètre, *CV^B-80*, est doté de DLDs de 80 mm de diamètre. Il a été construit en 2010 pour fonctionner à la fois en mode « lentilles électrostatiques », comme *CV-40*, et en mode COLTRIMS en utilisant un champ magnétique externe pour le guidage des électrons [6,7]. *CV^B-80* a remplacé le spectromètre précédent dans le dispositif CIEL 2, construit au LIXAM et constitué d'une enceinte ultravide, d'un jet supersonique et d'un ensemble de bobines de Helmholtz [8,9], pour former un nouvel ensemble de type COLTRIMS intitulé CIEL. Ce dernier a récemment été utilisé dans des expériences de PI à deux couleurs dans des gaz rares [10].

Les expériences présentées dans ce travail ont été réalisées auprès du synchrotron SOLEIL et de la plateforme femtoseconde PLFA du CEA Saclay.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de ces deux spectromètres, ainsi que des sources de lumière et enceintes utilisées dans nos expériences. Dans une seconde partie, nous détaillerons la chaîne électronique qui gère la mise en forme des signaux issus des détecteurs et l'acquisition des données. Nous en profiterons également pour établir la chronologie d'un événement de PID.

Enfin, nous discuterons quelques aspects sur la résolution de la mesure et la simulation de la fonction d'appareil.

I-1 Dispositif expérimental

Dans cette première section, nous décrivons le montage expérimental utilisé durant cette thèse, dont une vue d'ensemble est présentée sur la Figure I-1. Il se compose d'une partie sous vide détaillée dans cette section, comportant entre autres le double spectromètre des vitesses, et d'une chaîne d'acquisition qui sera décrite dans la section I-2. Le référentiel du laboratoire est défini comme suit : l'axe x est pris le long du jet moléculaire supersonique, l'axe y pointe dans la direction opposée au sens de propagation de la lumière incidente, et l'axe z est orienté parallèlement au champ électrostatique d'extraction des particules chargées de la zone d'interaction, le long de l'axe du spectromètre.

I-1.1 Double spectromètre des vitesses

Bien que deux spectromètres aient été utilisés, la plupart des expériences ont été réalisées avec *CV-40*. C'est pourquoi nous discuterons dans ce cadre, des remarques spécifiques à *CV^B-80* étant apportées quand c'est nécessaire.

La zone d'interaction, située au centre du spectromètre des vitesses, est définie comme l'intersection entre le faisceau lumineux et le jet moléculaire. Les ions et électrons produits par la photoionisation d'une molécule, éventuellement suivie de sa dissociation, sont extraits et guidés vers leur détecteur respectif par un champ électrique uniforme E_{ext} , orienté le long de l'axe du spectromètre, dont l'amplitude est choisie de manière à en assurer une collection complète 4π stéradians. Ainsi, toutes les orientations des molécules et toutes les directions d'émission des ions et des électrons sont enregistrées, et aucune discrimination n'est introduite dans les distributions angulaires mesurées. Combiné au champ d'extraction E_{ext} , l'usage de lentilles électrostatiques d'une part, dispositif *CV-40*, et d'un champ magnétique parallèle à E_{ext} d'autre part, dispositif *CV^B-80*, permet d'atteindre de meilleures résolutions dans la mesure des vecteurs vitesse.

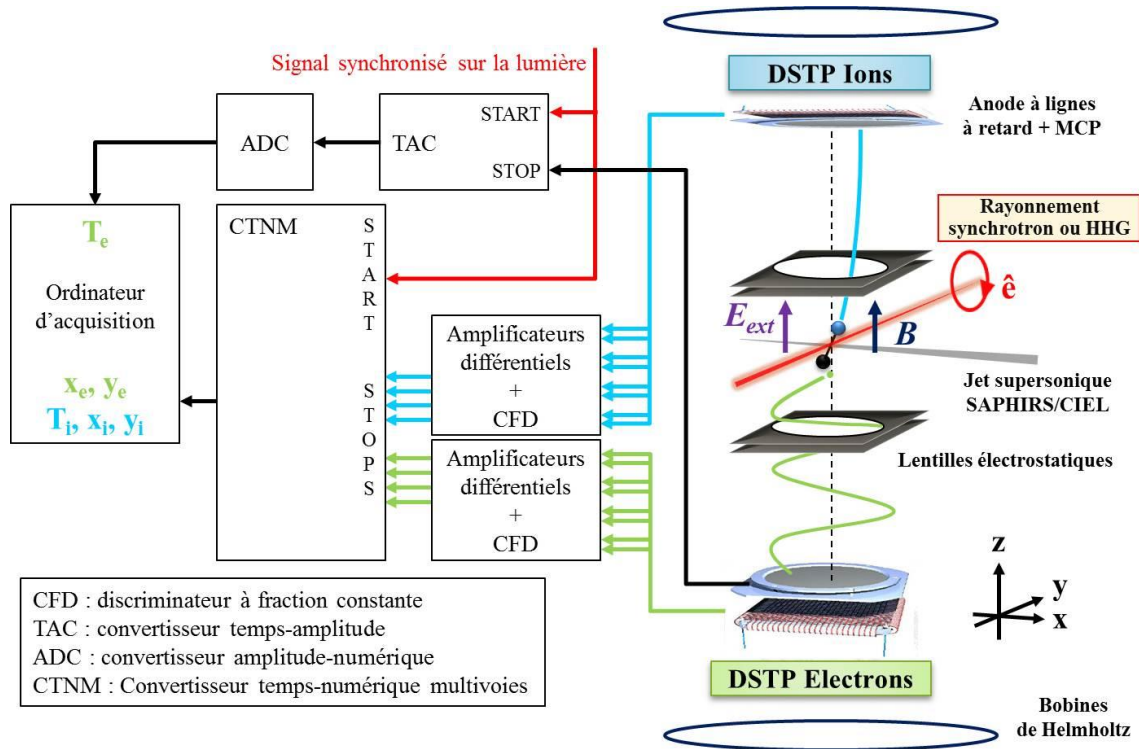


Figure I-1 : Schéma du dispositif expérimental comprenant le double spectromètre des vitesses, et la chaîne électronique de mise en forme et d'acquisition des signaux issus des détecteurs sensibles en temps et en position (DSTP) DLD-40 ou DLD-80. La connectique est représentée ici dans le cas où l'acquisition (le « START ») est déclenchée par un signal synchronisé sur les impulsions lumineuses.

I-1.1.A Dispositif CV-40

Le spectromètre *CV-40*, conçu pendant la thèse de M. Lebech [4,11], est représenté sur la Figure I-2. Il se décompose en deux parties quasiment symétriques de part et d'autre de la zone d'interaction, destinées aux ions et électrons respectivement. Chaque moitié est constituée :

- d'une zone d'extraction de longueur $d_{i/e}$, dans laquelle règne un champ électrique uniforme engendré par deux séries d'électrodes. Du côté des ions, le diamètre interne des électrodes est de 26 mm pour la première et 30 mm pour les autres. Pour les électrons en revanche, le diamètre interne des électrodes augmente régulièrement de 20 mm à 30 mm avec un pas d'environ 1.5 mm. Cette zone est délimitée par une grille (G_1) portée au potentiel U , fonction du champ d'extraction E_{ext} : $V_{G1} = U$.
- d'un tube de temps de vol de longueur $D_{i/e}$ délimité par une grille (G_2). Cette dernière est mécaniquement portée au même potentiel électrique que le tube (T) : $V_{G2} = V_T$. Cette zone contient également deux électrodes cylindriques notées (E_1) et (E_2). Nous verrons que le jeu de potentiels (V_T , V_{E1} , V_{E2}) peut engendrer une lentille électrostatique.

- d'une courte zone d'accélération pré-détecteur.
- d'un détecteur sensible en temps et en position (DLD-40) sur lequel les particules achèvent leur course. Une description détaillée en est donnée dans la section I-1.1.C.

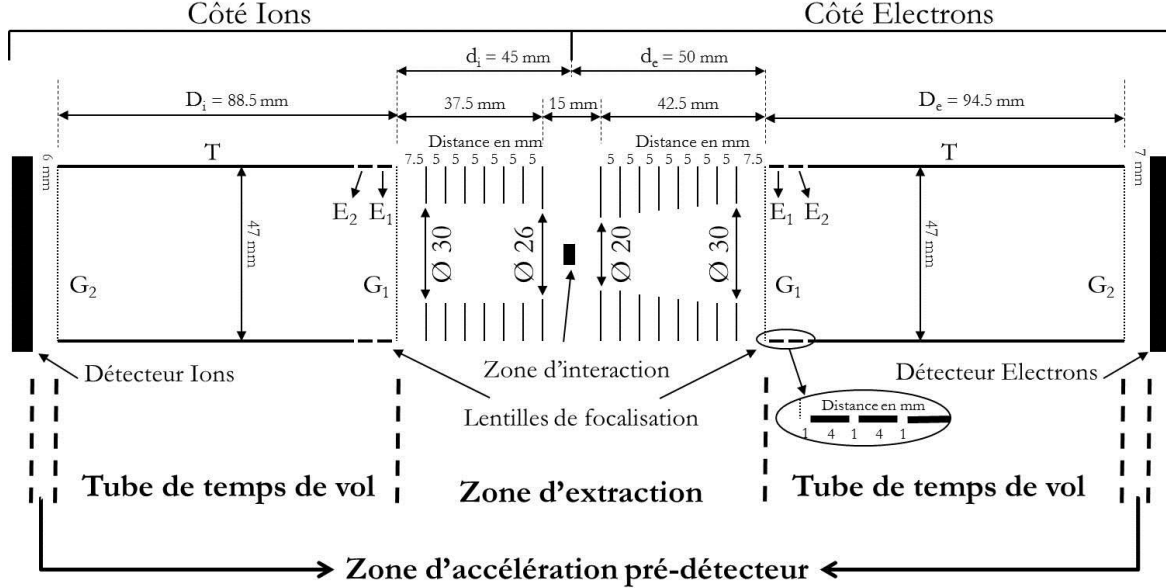


Figure I-2 : Schéma du double spectromètre des vitesses CV-40.

Initialement développé pour fonctionner avec une zone d'extraction et une zone de temps de vol libre satisfaisant aux conditions de Wiley-McLaren [12], correspondant au mode « sans focalisation » [13], le spectromètre CV-40 a été optimisé pour fonctionner dans le mode « avec focalisation » qui s'appuie sur l'utilisation de deux lentilles électrostatiques, assurant un gain significatif en résolution spatiale et temporelle [4]. On passe de l'un à l'autre en polarisant de façon adéquate les électrodes (E_1) et (E_2) et le tube (T).

Dans le mode « sans focalisation », ces trois potentiels sont portés à la même valeur que celui de la dernière électrode d'extraction portant la grille (G_1) : $V_{G1} = U = V_{E1} = V_{E2} = V_T$. Dans ces conditions, les composantes initiales V_x et V_y des vecteurs vitesse sont simplement déduites des coordonnées d'impact x et y sur le détecteur et du temps de vol (TOF) T de la particule, selon les équations (I.3). La composante V_z est, quant à elle, issue de l'expression de la différence de temps $\Delta T = T - T_0$, où T_0 correspond au temps de vol dit « de seuil » des particules émises perpendiculairement à l'axe du spectromètre, c'est-à-dire avec une composante initiale V_z nulle. Dans la géométrie dite de « Wiley-McLaren » [12], les longueurs de la zone d'extraction et du tube de TOF vérifient la relation $D_{i/e} = 2 \times d_{i/e}$, ce qui permet d'annuler au premier ordre l'influence de la dimension finie dz de la zone d'interaction dans la direction de l'axe du spectromètre, et donc de réduire la perte de résolution qui en résulte. Les calculs à partir des équations de la cinématique, desquels découlent les relations discutées ici, sont détaillés dans les thèses de A. Lafosse et de M. Lebech [11,13].

$$\begin{aligned}
 V_x &= \frac{x - x_0}{T} \\
 V_y &= \frac{y - y_0}{T} \\
 V_z &= -\Delta T \times \left(\frac{q}{m}\right) \times E_{ext}
 \end{aligned} \tag{I.3}$$

où (x_0, y_0) sont les coordonnées des centres des distributions spatiales, q et m correspondent respectivement à la charge et la masse de la particule considérée, et E_{ext} est l'amplitude du champ d'extraction.

Dans le mode « avec focalisation », un choix judicieux des potentiels (V_{E1} , V_{E2} , V_T) produit une lentille électrostatique dont le rôle est d'améliorer fortement la résolution sur la mesure des trois composantes V_x , V_y et V_z des vecteurs vitesse. Pour cela, elle réduit la perte de résolution due aux dimensions dx et dy , transverses à la direction d'extraction, de la zone d'interaction. Ceci est caractérisé par le coefficient de « deblurring » κ , défini comme le rapport entre la taille du groupe d'impacts sur le détecteur de particules émises de tout point de la zone d'interaction avec le même vecteur vitesse initial, et la dimension effective de cette zone. D'autre part, la lentille courbe la trajectoire des particules de manière à préserver la collection complète 4π avec un champ d'extraction plus faible, tout en conservant une bonne information sur le TOF [4]. Ce second effet est caractérisé par le coefficient de « bending » f , défini comme le rapport des rayons des deux images obtenues avec et sans focalisation, pour une énergie cinétique et un champ d'extraction identiques. La focalisation engendrée est optimisée à l'aide du logiciel SIMION qui permet de simuler les trajectoires des particules dans le spectromètre. Ces simulations ont mené au jeu de potentiels suivants : $V_{G1} = U$, $V_{E1} = 20/9 \times U$, $V_{E2} = 0$, $V_T = 5/9 \times U$ [4,11], pour lequel $\kappa \approx 0.3$ et $f \approx 0.7$. Les trajectoires correspondantes sont représentées sur la Figure I-3. La présence de ce champ électrique non-uniforme dans le tube de temps de vol modifie l'expression des composantes des vecteurs vitesse déduites des observables x , y et T :

$$\begin{aligned}
 V_x &\approx \frac{x - x_0}{f \times T_0} \\
 V_y &\approx \frac{y - y_0}{f \times T_0} \\
 V_z &= -\Delta T_c \times \left(\frac{q}{m}\right) \times E_{ext}
 \end{aligned} \tag{I.4}$$

où $\Delta T_c = (T - T_a) - \eta \times r^2 \times T_0$, T_a est le centre de la distribution des TOFs mesurés et r le rayon des positions d'impact sur le détecteur. Le paramètre de correction η , extrait de la simulation, est évalué à 10^{-5} mm^{-2} [4].

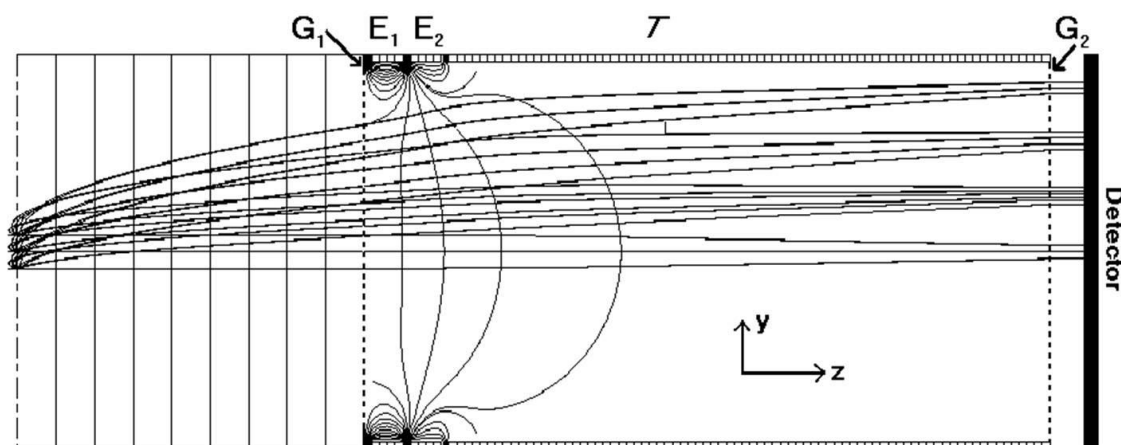


Figure I-3 : Simulation des trajectoires dans *CV-40* avec les potentiels optimisés pour la focalisation.

Enfin, l'ensemble du spectromètre *CV-40* est inséré dans un écran à double paroi en μ -métal afin de s'affranchir de tout champ magnétique, terrestre ou résiduel créé par l'environnement instrumental, auquel est sensible la trajectoire des électrons.

I-1.1.B Dispositif *CV^B-80*

Le spectromètre *CV^B-80* est installé dans l'enceinte ultravide CIEL au centre de trois jeux de bobines de Helmholtz, permettant ainsi de combiner un champ magnétique \mathbf{B} au champ électrique d'extraction \mathbf{E}_{ext} . Ce dispositif, de type COLTRIMS [6,7], permet de guider les trajectoires des électrons pour travailler avec un champ d'extraction plus faible, tout en maintenant une collection complète 4π , et ainsi améliorer la résolution de la mesure (cf. section I-3.1). Les trois paires de bobines, schématisées sur la Figure I-7, sont disposées autour des axes du référentiel du laboratoire : celle centrée le long de l'axe du spectromètre définit le champ magnétique \mathbf{B} appliqué tandis que les deux autres, dites « de compensation » et alignées dans le plan transverse au spectromètre, permettent d'annuler les champs magnétiques parasites.

La géométrie du spectromètre *CV^B-80* est très similaire à celle de *CV-40* : de la zone d'interaction, située en son centre, on retrouve deux parties symétriques composées chacune d'une zone d'extraction, d'un tube de temps de vol, d'une courte zone d'accélération pré-détecteur et d'un DLD-80. Les électrodes qui créent le champ électrostatique d'extraction des ions et des électrons de la zone d'interaction ont un diamètre interne constant de 93 mm (cf. Figure I-4 et Annexe I-1), nettement plus ouvert que les électrodes de *CV-40*, de sorte qu'elles n'interceptent pas les trajectoires hélicoïdales des électrons dues à l'action du champ magnétique. Bien qu'il ait été initialement prévu pour fonctionner avec ou sans lentilles électrostatiques, les choix effectués dans la conception des électrodes de la première version

du spectromètre ont rendu inopérante la focalisation lors des séries de mesures réalisées durant ma thèse. Les expériences impliquant CV^B-80 ont donc été menées sans le mode « focalisation » qui aurait été utile pour contrôler les trajectoires des ions fragments issus de la PID et travailler avec un champ d'extraction plus faible. Les simulations SIMION réalisées parallèlement ont conduit à la définition d'une géométrie plus précise qui permettra, dans des expériences futures, de combiner efficacement la focalisation des ions fragments avec l'utilisation du champ magnétique pour les électrons.

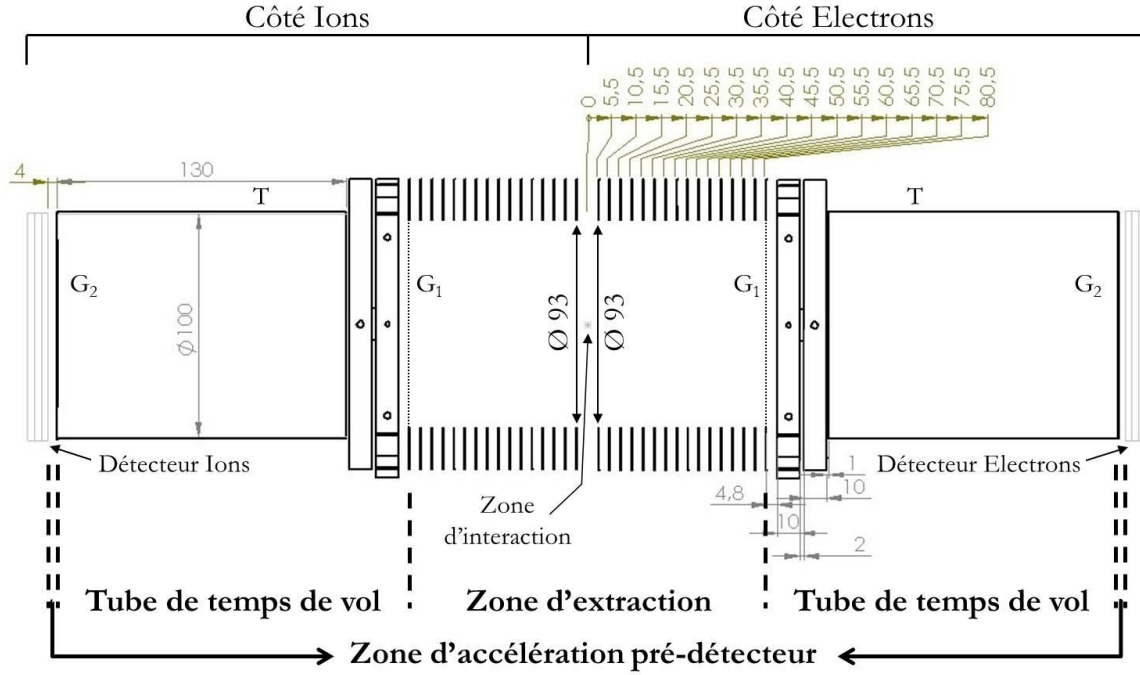


Figure I-4 : Schéma du double spectromètre des vitesses CV^B-80 .

Sous l'action des deux champs E_{ext} et B dans la zone d'interaction, les ions et les électrons en mouvement sont soumis aux deux composantes électrique et magnétique de la force de Lorentz. La force magnétique est négligeable pour les ions qui, du fait de leur masse, ne sont sensibles qu'à la force électrique. Les composantes de leur vecteur vitesse, en l'absence de focalisation, sont donc calculées à partir des équations (I.3). Les électrons, en revanche, sont très sensibles à cette force magnétique qui leur confère une trajectoire hélicoïdale. Le champ B étant orienté le long du spectromètre, parallèlement et dans le même sens que le champ d'extraction E_{ext} , elle n'agit que sur les composantes V_x et V_y , dont les expressions s'écrivent maintenant [8] :

$$\begin{aligned} V_x &= +\frac{\omega}{2} \frac{\sin(\omega t)}{1 - \cos(\omega t)} (x - x_0) + \frac{\omega}{2} (y - y_0) \\ V_y &= -\frac{\omega}{2} (x - x_0) + \frac{\omega}{2} \frac{\sin(\omega t)}{1 - \cos(\omega t)} (y - y_0) \end{aligned} \quad (I.5)$$

où $\omega = eB/m$ est la pulsation cyclotron, e la charge élémentaire et B la norme du champ magnétique appliqué.

La composante V_z n'est pas affectée par l'application du champ magnétique et est déduite de la mesure de $\Delta T = T - T_0$, Eq. (I.3), comme pour les ions.

Pour les amplitudes $E_{ext} = 8$ V/cm et $B = 8$ Gauss, utilisées dans les expériences présentées dans ce travail, les photoélectrons émis perpendiculairement à l'axe du spectromètre effectuent une rotation de 1.5 tours sur leur hélice avant d'atteindre le détecteur.

I-1.1.C Détecteur sensible en temps et en position

La détection des électrons et ions produits au cours des réactions de PID est assurée par deux détecteurs sensibles en temps et en position (DLD-40 ou DLD-80) identiques, développés par la société allemande RoentDek [14]. Ils sont constitués d'un ensemble de galettes à micro-canaux (en anglais *MicroChannel Plate*, MCP), jouant le rôle d'amplificateur électronique, et d'une anode à lignes à retard pour la détection, comme illustré sur la Figure I-5 (a).

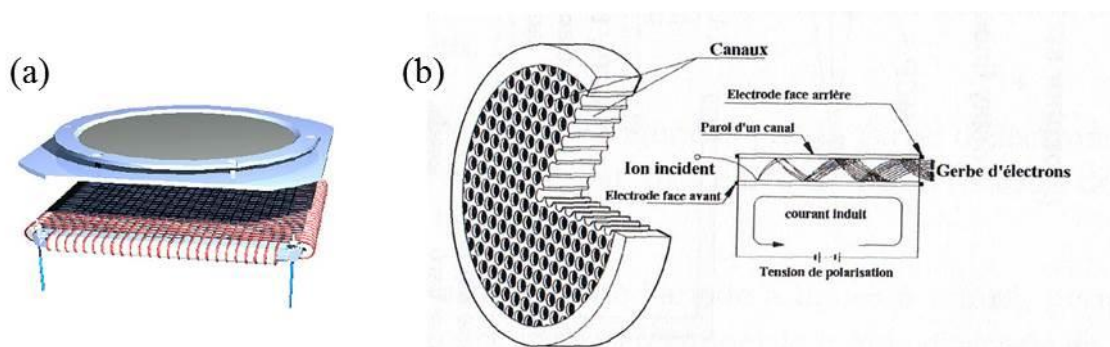


Figure I-5 : Schéma d'un détecteur sensible en temps et en position (a), et principe d'amplification d'une MCP (b).

Dans CV-40, l'étage d'amplification comporte deux MCPs de 40 mm de diamètre et 1.5 mm d'épaisseur, accolées l'une à l'autre et montées en chevron. L'impact d'un ion ou d'un photoélectron incident sur la paroi de la première galette provoque l'émission d'électrons secondaires qui, accélérés vers la seconde galette par une différence de potentiel de 2400 V appliquée entre la face avant de la première galette (U_{AV}) et la face arrière de la seconde galette (U_{AR}), frappent à leur tour la paroi des micro-canaux et libèrent ainsi d'autres électrons. Le phénomène se répète plusieurs fois aboutissant, par effet avalanche, à une amplification globale de 10^7 à 10^8 en sortie des MCPs (cf. Figure I-5 (b)). Le signal électrique, mesurable, associé à ce nuage d'électrons servira de « START » ou de « STOP » dans la chaîne d'acquisition, selon les modes d'enregistrement utilisés que nous discutons dans la partie I-2.2.

En sortie de galettes, la gerbe d'électrons ainsi créée est collectée par une anode à lignes à retard constituée de deux bobines de fil conducteur d'une longueur d'environ 10 m, enroulées avec un pas de 1 mm sur un support en céramique et croisées à angle droit. Chacune de ces bobines définit une direction du plan de détection (x, y). L'impact du nuage d'électrons sur l'anode engendre une charge localisée sur plusieurs spires qui va se propager vers les extrémités des deux lignes à retard. On appelle $T_{x1}, T_{x2}, T_{y1}, T_{y2}$ les quatre temps de parcours correspondants. Ils permettent de déterminer les coordonnées d'impact x et y de la particule (ion ou photoélectron) incidente sur le détecteur par les différences :

$$\begin{aligned} T_{x1} - T_{x2} &= \frac{2x}{c} \\ T_{y1} - T_{y2} &= \frac{2y}{c} \end{aligned} \quad (I.6)$$

où c est la vitesse transversale de propagation des signaux électriques dans les lignes à retard.

Les sommes $T_{x1} + T_{x2}$ et $T_{y1} + T_{y2}$ sont constantes et correspondent au temps de parcours total dans les lignes x et y respectivement.

Chaque ligne de l'anode est en fait constituée d'une paire de fils, le « collecteur » et la « référence », espacés de 0.5 mm et portés à des potentiels électriques définis par rapport à celui, U_{AR} , de la face arrière de la seconde galette (Figure I-6). Ainsi, chaque impact sur le détecteur est caractérisé par huit temps de propagation : $T_{x1}, T'_{x1}, T_{x2}, T'_{x2}, T_{y1}, T'_{y1}, T_{y2}, T'_{y2}$. La différence de potentiel, d'une centaine de volts, appliquée entre le collecteur et la référence permet de collecter des signaux d'amplitudes différentes. Ces deux fils étant soumis aux mêmes signaux parasites, on obtient par soustraction des impulsions électriques jumelées un signal nettoyé du bruit ($T_{x1} - T'_{x1} = T_{x1}$). Cette opération, réalisée par un amplificateur différentiel, fournit les quatre signaux dits « signaux-position » qui serviront de « STOP » pour les différentes voies du convertisseur temps numérique (cf. paragraphe I-2.2).

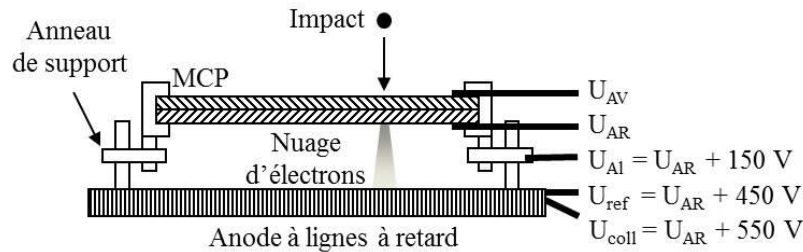


Figure I-6 : Définition des potentiels électriques appliqués sur les détecteurs de CV-40.

Les deux détecteurs du dispositif CV^B-80 reposent sur le même principe : ils sont équipés ici de trois MCPs de 80 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, espacées de 250 μ m les

unes des autres, et d'une anode à lignes à retard constituant un réseau d'environ 100 mm de côté. Les faces avant de la première galette et arrière de la dernière galette des deux détecteurs sont polarisées à (-1100 V, +1500 V) et (-20 V, +2580 V) pour les ions et les électrons respectivement, soit une tension d'accélération au travers des MCPs de 2600 V.

I-1.2 Enceintes et jets supersoniques

Le jet moléculaire cible utilisé dans nos expériences est formé par détente supersonique dans les enceintes SAPHIRS [5] et CIEL [9]. La première, impliquée dans les expériences menées auprès du rayonnement synchrotron, est une station permanente installée sur la ligne DESIRS que nous avons déplacée, à titre exceptionnel, sur la ligne PLEIADES pour une campagne d'expériences. La seconde a été consacrée aux études de la PID induite par rayonnement XUV, réalisées auprès de la source harmonique (HHG) installée sur le laser femtoseconde PLFA du CEA Saclay. Ces deux enceintes ont été bâties selon le schéma de principe illustré sur la Figure I-7 représentant le dispositif CIEL. Elles sont constituées d'une chambre dite d'expansion, où la détente supersonique se produit, et d'une chambre d'interaction dans laquelle est inséré le double spectromètre des vitesses (CV^B -80 sur la figure ci-dessous). Ces dernières sont pompées par des pompes turbomoléculaires et communiquent au travers d'un ou deux écorceurs fixes (en anglais *skimmer*), qui permettent de ne sélectionner que la partie centrale du jet supersonique, plus froide, et limiter ainsi la dispersion des vitesses des molécules transversalement à la direction de propagation du jet.

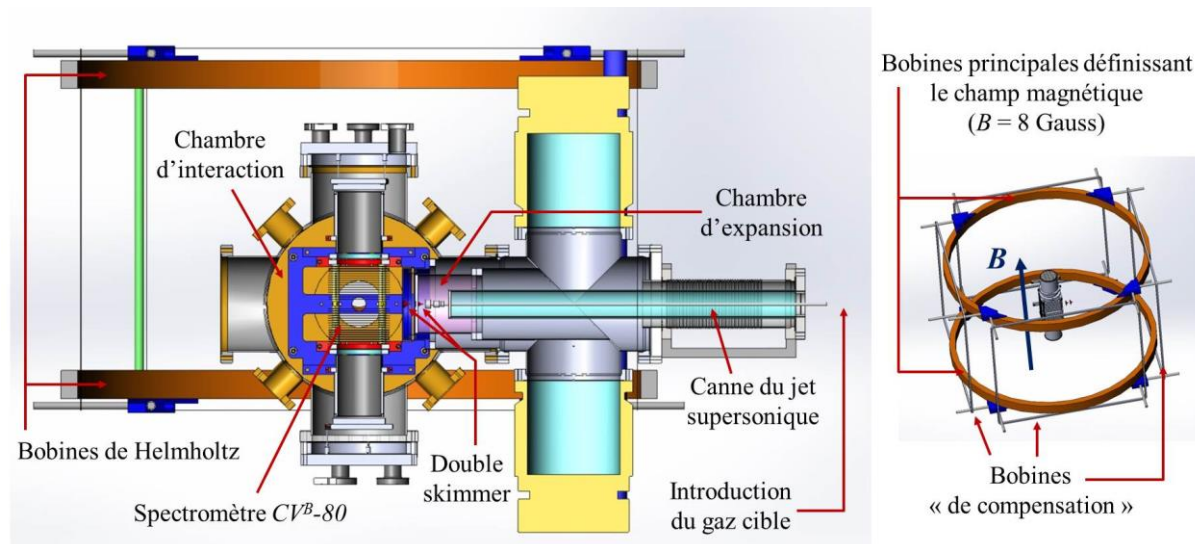


Figure I-7 : Schéma de l'enceinte ultravide CIEL, installée sur la source harmonique du CEA Saclay, dans laquelle est placé le double spectromètre des vitesses CV^B -80, et vue simplifiée du spectromètre entouré des trois paires de bobines dédiées au champ magnétique.

Le gaz cible est introduit sous une pression amont de 1 à 1.5 bars dans une canne montée sur un manipulateur trois axes (x, y, z), au bout de laquelle est positionnée une buse (en anglais *nozzle*) d'un diamètre typique de 50 μm . Ce manipulateur permet de modifier la taille de la zone d'interaction, en variant la distance entre la buse et l'écorceur, et d'optimiser

le croisement du jet moléculaire avec le faisceau lumineux au centre du spectromètre des vitesses. Ce dernier ajustement est primordial puisqu'il améliore le contraste du signal de PI entre les contributions des molécules cibles issues du jet supersonique, et des molécules thermalisées provenant du gaz résiduel, distribuées uniformément dans la chambre d'interaction et ionisées tout le long du chemin de la lumière.

La Figure I-8 présente les images d'impact sur le détecteur d'ions NO^+ , produits par photoionisation non dissociative (PIND) de la molécule NO, mesurées dans CV-40 sans (a) et avec (b) la focalisation, et dans CV^B -80 sans la focalisation (c). Le centre de la distribution spatiale des ions thermiques (T) se situe en x et en y à la verticale du centre géométrique de la zone d'interaction, tandis que celui de la distribution associée aux ions supersoniques (S) est décalé en x à cause de la vitesse longitudinale d'entraînement $V_{//}$ du jet moléculaire. Ainsi, il est possible de séparer dans ce cas, par un filtrage sur les coordonnées d'impact, les contributions supersonique et thermique des ions détectés. Pour des ions fragments issus d'une réaction de PID, en revanche, les vitesses associées à la dissociation sont grandes par rapport à la vitesse d'entraînement du jet supersonique, et les deux distributions se superposent rendant cette sélection spatiale impossible en général.

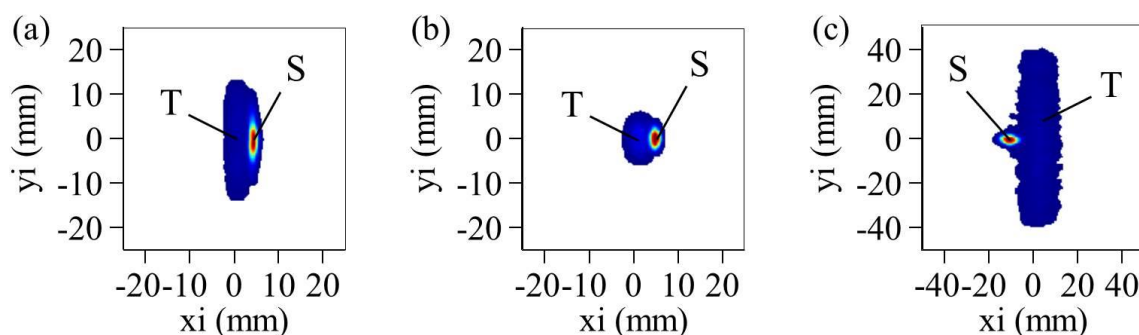


Figure I-8 : Diagrammes bidimensionnels (x_i , y_i) représentant les coordonnées d'impact sur le détecteur des ions NO^+ issus de la photoionisation non dissociative (PIND) de la molécule NO induite : par le rayonnement synchrotron à $h\nu = 23.65$ eV dans CV-40 avec $E_{ext} = 60$ V/cm sans focalisation (a) et $E_{ext} = 30$ V/cm avec focalisation (b), et par un rayonnement harmonique dans CV^B -80 avec $E_{ext} = 8$ V/cm sans focalisation et $B = 8$ G (c). Les contributions supersonique et thermique sont respectivement notées « S » et « T ».

Sur l'image (a), la distribution des ions thermalisés, qui correspond à la trace du faisceau lumineux dans la chambre d'interaction de SAPHIRS, est limitée par la première électrode d'extraction des ions du spectromètre ($\varnothing = 26$ mm) et s'étend de $y_i \sim -13$ mm à $y_i \sim 13$ mm. La Figure I-8 (b) montre l'image des ions NO^+ issus de la même réaction de PIND de NO, mais collectés avec un champ d'extraction deux fois plus faible et en utilisant la focalisation. Cette dernière courbe la trajectoire des ions et réduit la dimension apparente de la zone d'interaction. Enfin, la Figure I-8 (c) présente l'image des ions NO^+ mesurée par le spectromètre CV^B -80 du dispositif CIEL. La distribution des ions supersoniques est centrée dans les x négatifs, contrairement aux mesures dans SAPHIRS, ce qui reflète les orientations opposées du jet moléculaire dans les deux expériences. La bande d'événements associée aux ions thermiques s'étale sur toute la largeur du détecteur ($\varnothing = 80$ mm) en raison du diamètre

large de 93 mm des électrodes d'extraction. La présence de deux écorceurs sur CIEL, contre un sur SAPHIRS, réduit la taille de la zone d'interaction et donc la contribution des événements issus du jet supersonique (largeur en y du pic supersonique des Figure I-8 (a) et (c)).

Enfin, comme mentionné ci-dessus, la présence de pompes turbomoléculaires dans les chambres d'expansion et d'interaction assure un vide limite de quelques 10^{-7} mbar pour SAPHIRS. Le caractère ultravide du dispositif CIEL, et en particulier le système d'étuvage qui limite la pollution constituée par le gaz résiduel présent dans l'enceinte, permet d'atteindre un vide limite de quelques 10^{-9} mbar dans la chambre d'interaction.

I-1.3 Sources de lumière

Ce travail de thèse a pleinement bénéficié de la richesse scientifique du plateau de Saclay puisqu'il s'appuie sur des expériences réalisées à la fois auprès du synchrotron SOLEIL et des sources femtosecondes mises en œuvre au CEA Saclay. Les caractéristiques complémentaires de ces différentes sources de lumière, qui ont été mises à profit sur des thématiques communes, sont présentées brièvement ci-dessous.

I-1.3.A Synchrotron de troisième génération SOLEIL

Le synchrotron de 3^e génération SOLEIL, situé à L'Orme des Merisiers sur le plateau de Saclay, est constitué de trois sous-ensembles. Tout d'abord, des électrons sont produits regroupés en paquets à partir d'un canon à électrons et accélérés une première fois dans un accélérateur linéaire long de 16 mètres, le LINAC, jusqu'à atteindre une énergie de 100 MeV. Ils sont ensuite guidés dans un accélérateur circulaire, le booster, dans lequel ils évoluent jusqu'à atteindre une énergie de 2.75 GeV avant d'être finalement injectés dans l'anneau de stockage, d'une circonférence de 354 m. Là, sous l'influence des aimants de courbure et des onduleurs positionnés tout le long de cet anneau, les électrons sont déviés, oscillent et perdent de l'énergie sous forme d'émission lumineuse : le rayonnement synchrotron. La durée des impulsions ainsi produites est d'environ 50 ps à mi-hauteur. La mesure complète des vecteurs vitesse de l'ion *et de l'électron* pour chaque événement coïncident requiert de travailler dans l'un des deux modes dits à « structure temporelle », décrits par le nombre de paquets d'électrons circulant simultanément dans l'anneau de stockage : « *8-bunch* » (utilisé le plus fréquemment) et « *1-bunch* ». Ces modes correspondent respectivement à une période de 147 ns et 1.181 μ s, supérieures au temps de vol des électrons (quelques dizaines de ns), ce qui en permet la mesure et la détermination de V_{ze} . Bien que le mode « *multibunch* » très majoritairement délivré à SOLEIL, correspondant à 416 paquets dans l'anneau distants temporellement de 2.8 ns, ne donne pas accès à V_{ze} , nous l'avons utilisé dans certaines circonstances et réalisé des mesures électron-ion en coïncidence conduisant à des informations partielles utiles, comme nous le verrons dans le Chapitre IV. Le Tableau ci-

dessous résume les principales caractéristiques de l'anneau de stockage du synchrotron SOLEIL.

SOLEIL	
Circonférence	354 m
Energie	2.75 GeV
Courant stocké	400 mA (<i>multibunch</i>)
Période	2.8 ns (<i>multibunch</i>), 147 ns (<i>8-bunch</i>) et 1.181 μ s (<i>1-bunch</i>)

Tableau I-1 : Caractéristiques principales de l'anneau de stockage du synchrotron SOLEIL.

Nous allons maintenant décrire succinctement les lignes de lumière DESIRS et PLEIADES sur lesquelles ont été menées les expériences de polarimétrie moléculaire développées dans le Chapitre IV, ainsi que l'étude de la PID de la molécule H₂ et de ses isotopes présentée dans le Chapitre VI.

I-1.3.A.a Ligne DESIRS

DESIRS (Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron) est une ligne de lumière opérant dans le domaine VUV (5 – 40 eV) avec une très haute résolution spectrale [15]. Son fonctionnement est basé sur l'onduleur électromagnétique OPHELIE2, de type HU640, composé de trois jeux de bobines, dont le contrôle du courant permet la production, sur demande, de n'importe quel état de polarisation elliptique. De plus, la présence *in situ* d'un polarimètre optique, unique en son genre et développé pour fonctionner dans le VUV [16], permet la caractérisation complète de l'ellipse de polarisation du rayonnement [15]. Cette dernière propriété a été mise à profit pour calibrer la méthode de « polarimétrie moléculaire » décrite dans le Chapitre IV, ainsi que dans la mise en œuvre d'expériences visant à sonder le dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire de la molécule H₂ discutées dans le Chapitre VI. La ligne est divisée en trois parties : les deux branches monochromatisées « A » sur laquelle est installée de façon permanente l'enceinte SAPHIRS utilisée dans nos expériences, et « B » pouvant accueillir le dispositif expérimental des utilisateurs. La troisième branche est destinée à la spectroscopie d'absorption et équipée d'un spectromètre à transformée de Fourier de très haute résolution.

Ligne DESIRS	
Domaine d'énergie	5 – 40 eV
Pouvoir de résolution ($\Delta E/E$)	~ 200000 à 16 eV, ~ 100000 à 21 eV
Taille du faisceau	$\sim 70 \mu\text{m}$ * fente de sortie (V) * $\sim 200 \mu\text{m}$ (H)
Flux de photons	10^{10} à 10^{14} photons/sec
Polarisation	Variable sur demande : linéaire, circulaire, elliptique Caractérisée par un polarimètre optique VUV <i>in situ</i>

Tableau I-2 : Caractéristiques principales de la ligne DESIRS opérant dans le VUV.

I-1.3.A.b Ligne PLEIADES

La ligne PLEIADES (Polarized Light source for Electron and Ion Analysis from Diluted Excited Species) fournit des photons dans le domaine des X-mous (10 – 1000 eV) avec une très haute résolution spectrale. L'utilisation de deux onduleurs, l'un électromagnétique de type HU256 et l'autre à aimants permanents de type HU80, offre la possibilité de travailler avec des polarisations variables, tant linéaires que circulaires.

Ligne PLEIADES	
Domaine d'énergie	10 – 1000 eV
Pouvoir de résolution ($\Delta E/E$)	15000 (10 – 40 eV), 20000 – 100000 (35 – 1000 eV)
Taille du faisceau	50 (H) * 30 (V) μm^2 pour la branche 2 180 (H) * 100 (V) μm^2 minimum pour la branche 3
Flux de photons	$\sim 10^{13}$ photons/sec/0.1% BP
Polarisation	10 – 200 eV : linéaires (horizontale et verticale), circulaire 35 – 1000 eV : linéaires (H, V et tournante), elliptique

Tableau I-3 : Caractéristiques principales de la ligne PLEIADES opérant dans les X-mous.

I-1.3.B Source XUV d'harmoniques du CEA Saclay

La source XUV d'harmoniques du CEA Saclay que nous avons utilisée est installée sur la plateforme laser femtoseconde PLFA. Cette dernière est constituée d'une chaîne titane-saphir (Ti : Sa) amplifiée par dérive de fréquence, qui délivre des impulsions infrarouges (IR), centrées autour de la longueur d'onde fondamentale $\lambda = 800$ nm, de 10 millijoules (mJ) et d'une durée de 50-60 femtosecondes (fs). Le taux de répétition de ce laser est de 1 kHz.

La génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) est réalisée en focalisant le laser IR ($I \sim 3.10^{14}$ W/cm²) dans un jet continu de gaz atomique ou moléculaire avec une lentille de focale 50 cm (derrière l'enceinte de génération est placé un filtre métallique en aluminium afin de couper le faisceau IR). Un miroir escamotable dirige ensuite le rayonnement HHG soit vers un spectromètre XUV, qui permet de caractériser les harmoniques produites, soit vers un miroir torique qui le focalise au centre du dispositif CIEL. Le profil temporel associé à l'émission cohérente de ces harmoniques, couvrant typiquement la gamme spectrale 14 – 36 eV, est un train d'impulsions attosecondes (TIA). Lors de deux campagnes d'expériences, nous avons caractérisé complètement l'état de polarisation des TIA produits par les trois schémas de génération suivants : dans des molécules de N₂ alignées par des impulsions IR polarisées linéairement, dans des molécules de SF₆ par des impulsions IR polarisées elliptiquement, et dans un gaz atomique d'argon par un mélange à deux couleurs (400 nm et 800 nm) d'impulsions polarisées circulairement. Les paramètres principaux du laser pour ces situations seront présentés dans le Chapitre V en même temps que les résultats obtenus.

I-2 Acquisition des données

Dans cette partie, nous présentons la chaîne d'acquisition et la chronologie de l'enregistrement d'un événement de PID, qui fait intervenir un convertisseur temps numérique multivoies (CNTM) pour la mesure des positions d'impact des ions et des électrons et du TOF des ions. Un convertisseur temps-amplitude (TAC), dont la résolution temporelle est plus adaptée (cf. section I-3.1), est utilisé pour la mesure du TOF des photoélectrons. Nous discutons également la question de la décorrélation, inhérente aux mesures en coïncidence.

I-2.1 Chaîne d'acquisition : mise en forme et caractérisation des signaux

La chaîne d'acquisition, schématisée sur la Figure I-1, permet la mesure des temps associés aux huit signaux-position ($T_{x1}^{i/e}, T_{x2}^{i/e}, T_{y1}^{i/e}, T_{y2}^{i/e}$) obtenus en sortie des lignes à retard, ainsi que le temps d'arrivée du photoélectron sur le détecteur issu du signal électrique induit et mesuré sur la face avant de la première galette du détecteur. La mise en forme et la caractérisation de ces signaux sont décrites en détails dans la thèse de S. Marggi Poullain [17]. Brièvement, les signaux-position sont amplifiés puis transformés en signaux logiques NIM par des discriminateurs à fraction constante (CFD), de résolution inférieure à 500 ps. Le seuil des CFDs, réglable entre 0 et 100 mV, est choisi de manière à éliminer le bruit après analyse de la distribution en amplitude des impulsions électriques fournies par le détecteur. Le signal électrique généré par l'arrivée d'un photoélectron sur le détecteur est transformé en NIM par un CFD spécialement conçu pour des signaux issus de MCPs et caractérisé par une résolution inférieure à 100 ps et un seuil de discrimination ajustable entre 0 et 300 mV.

I-2.2 Chronologie de l'acquisition d'un événement de PID

Le déclenchement de l'acquisition d'un événement coïncident (A^+, e) varie selon le taux de répétition de la source de lumière utilisée. Pour les expériences réalisées auprès du synchrotron SOLEIL, délivrant des impulsions à une fréquence de l'ordre du MHz, on choisit pour des raisons d'efficacité d'initier l'acquisition par le signal électrique associé à l'arrivée d'un photoélectron sur le détecteur. Pour les mesures impliquant la source harmonique du CEA Saclay, fonctionnant à 1 kHz, elle est déclenchée par un signal synchronisé sur les impulsions lumineuses comme représenté sur la Figure I-9. C'est ce second mode de fonctionnement que nous décrivons dans la suite.

Le signal logique associé à une impulsion lumineuse, le « START », ouvre une fenêtre temporelle, pendant laquelle aucun autre « START » n'est accepté, et démarre les chronomètres des huit voies du CTNM et de celle du TAC. Les huit signaux-position ($T_{x1}^{i/e}, T_{x2}^{i/e}, T_{y1}^{i/e}, T_{y2}^{i/e}$) et le signal induit par l'arrivée d'un photoélectron sur les MCPs constituent les signaux « STOP » des voies du CTNM et du TAC respectivement. Les

intervalles temporels mesurés par le CTNM sont alors codés en mots de 32 bits dont 28 bits pour le temps, avec un pas de codage de 250 ps, permettant la mesure d'une dynamique temporelle maximale jusqu'à 60 ms. Dans les expériences présentées dans ce travail, nous avons travaillé typiquement avec une fenêtre de 32 μ s.

Le TAC, utilisé sur les échelles 20, 50 ou 100 ns dans ces expériences, génère une impulsion analogique rectangulaire, dont l'amplitude varie linéairement en fonction de l'intervalle de temps mesuré, qui est ensuite convertie en un mot de 15 bits par un convertisseur analogique numérique (CAN). Ce dernier est monté sur une carte d'interface qui assure la synchronisation du TAC et du CTNM.

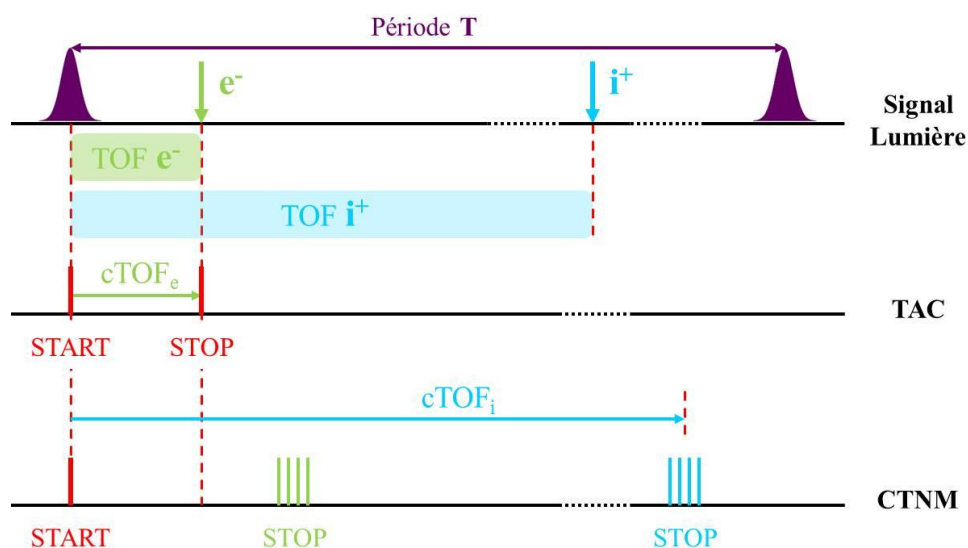


Figure I-9 : Chronologie de l'acquisition d'un événement coïncident (A^+ , e^-) déclenchée par un signal synchronisé sur les impulsions lumineuses.

L'Annexe I-2 présente un schéma décrivant la chronologie de l'acquisition lorsqu'elle est déclenchée par l'arrivée d'un photoélectron sur le détecteur, comme c'est le cas pour les mesures réalisées au synchrotron SOLEIL.

I-2.3 Programme d'acquisition

Le programme d'acquisition, écrit sous BUILDER C++, est une évolution du programme initialement développé par M. Lebech [11]. Il permet d'enregistrer les données mais également de visualiser les positions d'impact sur les détecteurs et les TOFs des ions et des photoélectrons. Ces observables, décrites en détail dans le chapitre suivant, permettent de contrôler le bon fonctionnement du spectromètre et d'optimiser les conditions expérimentales pendant la mesure. A titre d'exemple, la Figure I-10 présente le diagramme (T_e , R_e) [18] qui représente les événements coïncidents (He^+ , e^-), issus de la PI d'atomes d'hélium par un TIA, en fonction du TOF des photoélectrons T_e , et de leur rayon d'impact sur le détecteur R_e (cf. Chapitre II). Les arches correspondent aux différentes classes d'énergie des photoélectrons associés aux processus de PI induits par chaque harmonique du TIA. Lorsque l'amplitude du

champ magnétique appliqué est optimisée, cas (a), ces arches possèdent le même axe de symétrie. La visualisation, pendant la mesure, de ce diagramme permet d'ajuster le champ magnétique si nécessaire (Figure I-10 (b)).

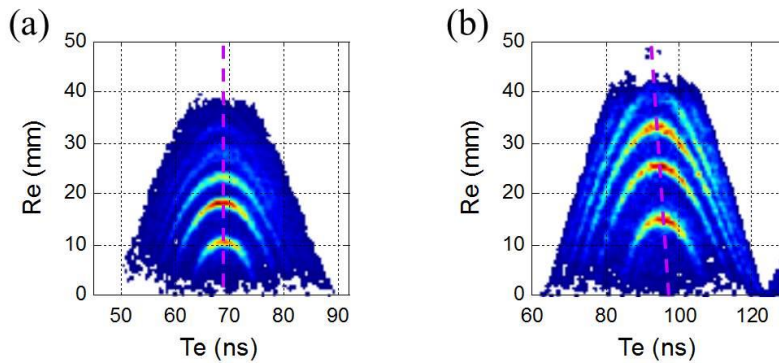


Figure I-10 : Diagrammes bidimensionnels (T_e , R_e) des événements coïncidents (He^+ , e) issus de la PI d'atomes d'hélium induite par un TIA, et collectés avec un champ magnétique \mathbf{B} optimisé (a), et non optimisé (b).

Le programme propose trois modes d'acquisition : le mode « coïncidence » qui n'enregistre que les événements coïncidents complets à « 8 STOPS » (un ion et un électron), le mode « sans coïncidence » qui considère les événements à « 4 STOPS » (un ion ou un électron), et le mode « incomplet » qui enregistre tous les événements indépendamment du nombre de « STOPS » détectés.

Enfin, il permet de contrôler les conditions d'enregistrement en affichant divers taux de comptage sous la forme d'un « tableau des statistiques » [17].

I-2.4 Décorrélation

La méthode des corrélations vectorielles est une technique de spectroscopie en coïncidences, qui repose sur la détection et l'association d'un ion et du photoélectron issus d'un même événement de PI. Cette coïncidence « vraie » n'est possible que si au plus une paire électron-ion est produite par impulsion lumineuse. Dans la pratique, du fait de l'efficacité limitée de détection des particules et de la distribution statistique des événements de PI, cette exigence se traduit par des conditions expérimentales pour lesquelles le nombre moyen d'événements de PI par impulsion \bar{n} est très inférieur à 1. Stert *et al.* [19] ont publié une étude qui montre que pour $\bar{n} < 0.3$, la contribution des coïncidences « fortuites » est significativement réduite. Au cours d'une expérience, nous assurons donc un contrôle continu du nombre d'ions, d'électrons et de coïncidences détectés par seconde.

Cette condition sur \bar{n} est naturellement satisfaite pour les mesures réalisées auprès du rayonnement synchrotron, où le taux de répétition est typiquement de quelques MHz (6.8 MHz en mode « 8-bunch »). En effet, les taux de comptage avec lesquels nous

travaillons, de l'ordre de 10000 coups par seconde sur chaque détecteur (compatibles avec l'utilisation des MCPs), conduisent à une estimation maximale, en prenant en compte les efficacités de détection des ions ε_i et des électrons ε_e précédemment estimées à 0.35 et 0.5 respectivement [20], de 0.003 événements de PI par impulsion lumineuse. La probabilité de corréler un ion et un électron provenant de deux événements différents est alors négligeable.

Pour des expériences impliquant une source délivrant des impulsions à une fréquence de répétition de 1 kHz, telles que celles menées sur la plateforme femtoseconde du CEA Saclay utilisée dans les mesures présentées dans le Chapitre V, la condition $\bar{n} < 0.3$ favorable à des mesures en coïncidence est plus contraignante puisqu'elle impose des taux de comptage de l'ordre de 50 coïncidences par seconde. Ces dernières impliquent tous les ions et électrons produits dans la chambre d'interaction. Pour réduire le temps d'acquisition nécessaire à l'accumulation de la statistique souhaitée sur un processus donné, une attention particulière devra être portée pour limiter la contribution du gaz résiduel, en assurant des qualités de vide optimales, ou la production d'électrons par interaction du rayonnement VUV avec les parois métalliques de l'expérience.

I-3 Résolution et simulation de la fonction d'appareil

Dans cette partie, nous abordons les divers aspects liés à la résolution de la mesure. Nous évoquerons également succinctement le programme de simulation permettant de modéliser la fonction d'appareil du spectromètre.

I-3.1 Résolution et fonction d'appareil

On distingue deux contributions, affectant la résolution de la mesure des vecteurs vitesse d'émission des ions et des photoélectrons, qui trouvent leurs origines dans les aspects liés à l'instrument d'une part, et aux conditions expérimentales d'autre part.

Dans l'instrumentation, on trouve l'effet des résolutions temporelles et spatiales des détecteurs et des différents modules électroniques (convertisseurs, discriminateurs...) qui interviennent dans la chaîne d'acquisition. Les TOFs des ions fragments, de quelques microsecondes avec une largeur typique de quelques centaines de nanosecondes (ns), sont codés par le CTNM avec un pas fixe de 250 picosecondes (ps) quelle que soit la fenêtre temporelle de détection sélectionnée. Pour les TOFs des photoélectrons, qui s'étalent sur quelques ns, on utilise l'ensemble TAC-CAN qui code les temps mesurés en mots de 15 bits. La résolution de la mesure analogique du TAC vaut 10^{-4} de la fenêtre temporelle utilisée, et sera d'autant meilleure que la fenêtre sera étroite. Au final, la résolution temporelle permise par le TAC est de l'ordre de 12.5 ps et 25 ps pour les gammes 50 ns et 100 ns respectivement.

La résolution temporelle globale dt du dispositif expérimental limite la précision de la mesure de la composante V_{ze} du vecteur vitesse des photoélectrons. Elle résulte de la

convolution entre la résolution de l'ensemble des modules électroniques dt_{elec} , et la largeur temporelle des impulsions lumineuses utilisées dt_{pulse} . Pour des impulsions lumineuses de 50 ps et en utilisant la relation simplifiée $dt = \sqrt{dt_{elec}^2 + dt_{pulse}^2}$, les simulations menées par C. Elkharrat [20] ont évalué à $dt_{elec} = 160$ ps la résolution du dispositif électronique.

Les positions d'impact sur les détecteurs des ions et des photoélectrons sont déterminées par les mesures temporelles codées par le CTNM (avec le pas de codage fixe de 250 ps mentionné ci-dessus). La présence temporaire d'une grille métallique de pas 550 micromètres (μm) devant le détecteur des ions lors d'une campagne de mesures illustre ici sa résolution spatiale. La Figure I-11 montre l'image (x_i , y_i) des ions N^+ issus de la PID de NO, ainsi que les projections x_i et y_i associées. Des modulations du signal on retrouve que, pour chaque détecteur, la résolution spatiale est d'environ 200 μm .

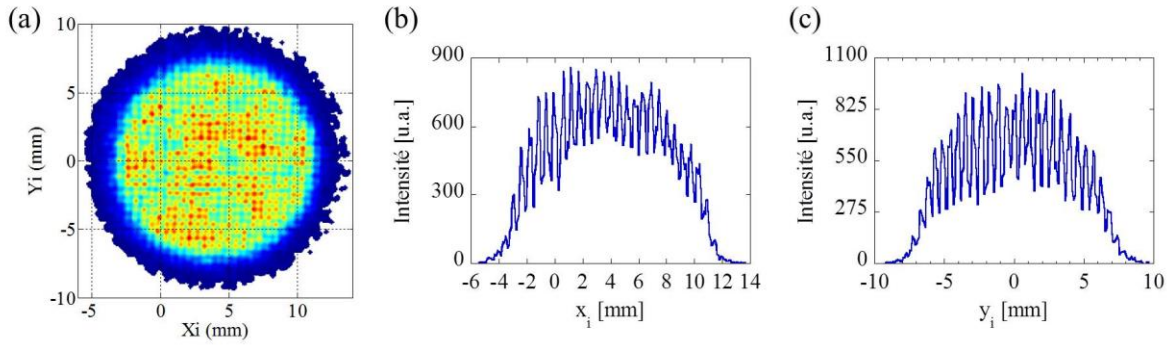


Figure I-11 : Image (x_i , y_i) des ions N^+ produits par la PID de la molécule NO (a), et distributions monodimensionnelles en x (b) et en y (c) obtenues par projection, en présence d'une grille spécifique de pas 550 μm .

La seconde source de perte de résolution est liée aux caractéristiques de l'expérience en elle-même, à savoir ici les dimensions finies (dx , dy , dz) de la zone d'interaction (ZI), qui résultent de l'intersection entre le jet supersonique et le faisceau de lumière focalisé au centre du spectromètre, et la dispersion des vitesses des molécules parents dans le jet supersonique (dV_x , dV_y , dV_z). Dans la direction x du jet moléculaire, la largeur dx de la ZI est de l'ordre de 200 μm ; la vitesse longitudinale du jet se traduit par un décalage du centre des impacts sur le détecteur, pris en compte dans le traitement, et seule la dispersion des vitesses dV_x contribue à la perte de résolution. Dans la direction y de propagation de la lumière, la longueur dy de la ZI découpée par le faisceau croisant le jet moléculaire est déterminée par l'ouverture angulaire de celui-ci. Pour chaque position y dans la ZI, la vitesse dV_y de la molécule est fonction de la distance de la tuyère du jet au centre d'interaction. Son effet sera généralement négligeable dans les conditions habituelles de fonctionnement du jet. Dans la direction z parallèle à l'axe du spectromètre, les deux paramètres dz et dV_z sont faibles car respectivement semblables à dx et dV_y . Par ailleurs, la géométrie des spectromètres, optimisée dans les conditions dites de « Wiley-McLaren » [12], réduit encore la dispersion de temps de vol liée à dz (cf. paragraphe I-1.1).

L'estimation de cette fonction d'appareil repose sur la mesure des largeurs à mi-hauteur (Δx , Δy) des distributions de position en x et en y d'un ion atomique ou moléculaire parent (non dissocié), pour différents champs d'extraction sans utiliser la focalisation. Le Tableau I-4 présente les largeurs mesurées, par des ajustements gaussiens, pour trois mesures de PI d'atomes d'argon à des champs d'extraction $E_{ext} = 5, 20$ et 50 V/cm.

E_{ext} (V/cm)	Δx (mm)	Δy (mm)
5	1.2	2.1
20	0.9	2.2
50	0.8	2.5

Tableau I-4 : Largeurs à mi-hauteur des distributions de position en x et en y issues de la PI d'un jet supersonique d'atomes d'argon, dans l'enceinte SAPHIRS, pour des champs d'extraction $E_{ext} = 5, 20$ et 50 V/cm.

Les caractéristiques de la ZI sont ensuite déduites de l'expression suivante des largeurs à mi-hauteur, pour deux champs d'extraction 1 et 2 :

$$\Delta_{x/y}^{1/2} = d_{x/y} + dV_{x/y} \times TOF_{1/2} \quad (I.7)$$

Pour les résultats du Tableau I-4, on obtient : $dx \sim 0.6$ mm, $dV_x \sim 34$ m/s, $dy \sim 2.7$ mm, $dV_y \sim 0$ m/s. De même, pour un jet moléculaire de NO formé dans SAPHIRS, on obtient typiquement $dx \sim 0.2$ mm, $dV_x \sim 360$ m/s, $dy \sim 4$ mm, $dV_y \sim 0$ m/s. Ces fonctions d'appareil nourrissent le programme de simulation, décrit dans la partie I-3.2, qui vise à modéliser les effets de la ZI sur les diagrammes énergétiques et angulaires.

La résolution d'une mesure dépend également de l'amplitude du champ électrique d'extraction, qui est systématiquement ajustée de manière à assurer une collection complète 4π des ions et des photoélectrons. L'utilisation d'un champ élevé conduit à une meilleure séparation des masses sur le spectre de TOF des ions, mais détériore de façon sensible la résolution temporelle sur le TOF des électrons. Le champ magnétique, appliqué dans *CV^B-80*, et les lentilles de focalisation, optimisées dans *CV-40*, permettent de diminuer la norme du champ électrique tout en maintenant la collection complète d'électrons énergétiques, et ainsi de contenir la résolution temporelle quand l'énergie des particules croît. La conception actuelle des deux spectromètres impose le même champ d'extraction E_{ext} pour l'ensemble des particules. Pour collecter les électrons énergétiques associés à un processus donné quand l'énergie d'excitation photonique augmente, cela aura pour conséquence la réduction du rayon d'impact des ions sur le détecteur, Eq. (II.4) du Chapitre II, résultant en une diminution de la résolution spatiale.

La précision sur la détermination de l'énergie cinétique d'une particule, Eq. (I.2), découle des résolutions spatiale (V_x et V_y) et temporelle (V_z). La Figure I-12 présente le spectre en énergie cinétique, enregistré avec le spectromètre *CV-40*, des photoélectrons issus

de la PID de O_2 vers l'état $B^2\Sigma_g^-$ induite à $h\nu = 21.15$ eV (trait plein vert). La sélection des photoélectrons émis « parallèlement » au plan de détection (trait plein bleu), pour lesquels l'énergie cinétique est principalement définie par les composantes V_x et V_y et essentiellement limitée par la résolution spatiale, permet de mieux résoudre les pics associés aux niveaux vibrationnels espacés de 120 meV.

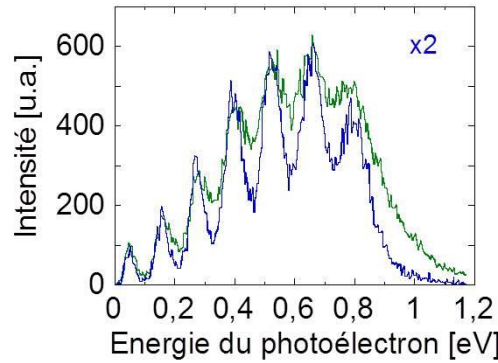


Figure I-12 : Spectre d'énergie cinétique des photoélectrons issus de la PID de O_2 , induite à $h\nu = 21.15$ eV et $E_{ext} = 20$ V/cm avec focalisation (trait plein vert), et sélection des photoélectrons émis « parallèlement » au plan de détection amplifiée d'un facteur 2 (trait plein bleu).

Dans la suite, nous comparons les résolutions en énergie ΔE_e , définies comme la largeur à mi-hauteur d'un pic d'énergie cinétique de photoélectrons, associées à l'utilisation de lentilles électrostatiques de focalisation d'une part, dispositif $CV-40$, et d'un champ magnétique d'autre part, dispositif CV^B-80 . La Figure I-13 (a) présente les spectres d'énergie cinétique E_e des photoélectrons issus des réactions de PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$ induites :

- dans CV^B-80 par un TIA contenant les harmoniques H15 à H21 (courbe rouge). Les amplitudes des champs électrique et magnétique sont respectivement $E_{ext} = 8$ V/cm et $B = 8$ Gauss.
- dans $CV-40$ par le rayonnement synchrotron aux quatre longueurs d'onde correspondant aux énergies des harmoniques H15 à H21 (courbes bleues). L'amplitude du champ d'extraction E_{ext} est adaptée d'une mesure à l'autre pour assurer la collection complète 4π des photoélectrons (voir le Tableau I-5).

Les largeurs à mi-hauteur ΔE_e des différents pics d'énergie cinétique sont reportées dans le Tableau I-5. Comme l'illustre déjà la Figure I-12, la précision du spectromètre $CV-40$ est principalement limitée par la résolution temporelle, et l'évolution de la résolution ΔE_e en fonction de l'énergie cinétique E_e du photoélectron et de la norme du champ d'extraction E_{ext} s'écrit :

$$\Delta E_e \propto \sqrt{E_e} \times E_{ext} \quad (I.8)$$

La Figure I-13 (b) montre cette dépendance de la résolution en énergie ΔE_e pour les quatre mesures menées auprès du rayonnement synchrotron (cf. Tableau I-5).

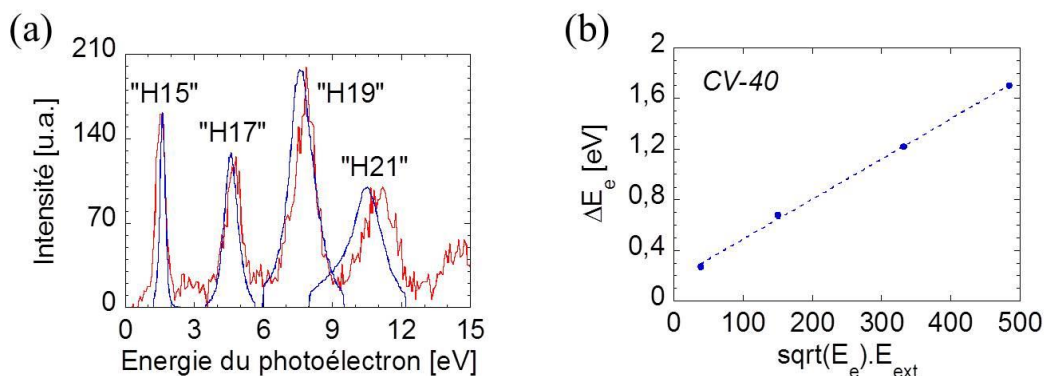


Figure I-13 : Spectres en énergie cinétique E_e des photoélectrons issus de la PID de la molécule NO induite : par un TIA contenant les harmoniques H15 à H21 (courbe rouge), et par le rayonnement synchrotron aux quatre longueurs d'onde correspondant aux énergies des harmoniques H15 à H21 (courbes bleues) (voir le texte) (a). Evolution de la résolution en énergie ΔE_e en fonction du produit $\sqrt{E_e} \times E_{ext}$ (points bleus), et ajustement linéaire (trait en pointillé bleu) (b).

La Figure I-13 et les largeurs à mi-hauteur reportées dans le Tableau I-5 indiquent que, sur la gamme d'énergie cinétique de 1.5 à 11 eV explorée ici, la résolution accessible avec le spectromètre CV^B -80 obtenue pour des champs E_{ext} et B constants est équivalente à celle obtenue par CV -40 en adaptant l'amplitude du champ électrique en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons émis.

Energie d'excitation (RS ou harmonique)	Spectromètre CV -40			Spectromètre CV^B -80			
	$E_{ext} + f$ (V/cm)	E_e (eV)	ΔE_e (eV)	E_{ext} (V/cm)	B (Gauss)	E_e (eV)	ΔE_e (eV)
$h\nu = 23.25$ eV / H15	30	1.63	0.27	8	8	1.53	0.49
$h\nu = 26.35$ eV / H17	70	4.60	0.68			4.69	0.83
$h\nu = 29.45$ eV / H19	120	7.65	1.22			7.83	0.91
$h\nu = 32.55$ eV / H21	150	10.45	1.70			11.03	1.71

Tableau I-5 : Synthèse des paramètres et résultats des mesures présentées sur la Figure I-13 : énergies de photon du rayonnement synchrotron (RS) et des harmoniques, amplitudes des champs électrique et magnétique, énergies cinétiques centrales et largeurs à mi-hauteur associées des pics de photoélectrons. Pour les mesures réalisées avec CV -40, « $E_{ext} + f$ » signifie que la focalisation est utilisée.

I-3.2 Programme de simulation

Le programme de simulation, basé sur une méthode de Monte-Carlo, calcule les vecteurs vitesse initiaux de l'ion et du photoélectron issus d'un même événement de PI, dont

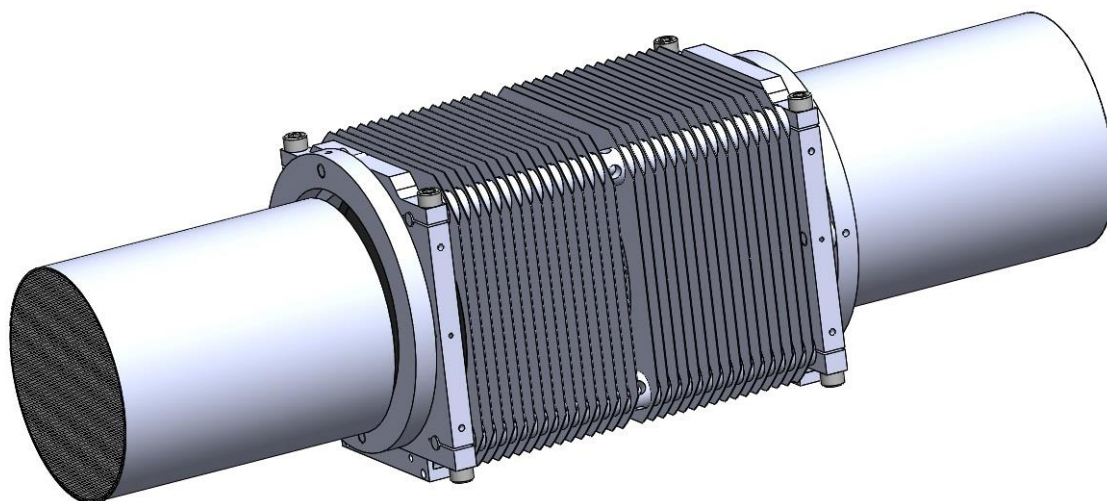
les normes et les directions d'émission satisfont respectivement les énergies cinétiques et les probabilités angulaires du processus considéré. Les trajectoires dans le double spectromètre de vitesse sont ensuite simulées en prenant en compte les dimensions dx et dy de la ZI, la distribution de vitesse dV_x dans le jet supersonique, la résolution temporelle dt du dispositif expérimental, la valeur du champ d'extraction, ou encore une éventuelle dispersion dans l'énergie des photons incidents. Finalement, les positions d'impact sur les détecteurs et les TOF de l'ion et de l'électron sont déduits, ainsi que les vecteurs vitesse « mesurés », les énergies cinétiques et les distributions angulaires dans le référentiel du laboratoire.

Cette simulation permet de modéliser et d'apprécier l'effet des différents défauts liés à l'instrumentation et à la mesure, pris un par un ou dans leur ensemble. Il permet également de convoluer des calculs théoriques avec la fonction d'appareil d'une mesure en vue d'une meilleure comparaison avec les résultats expérimentaux.

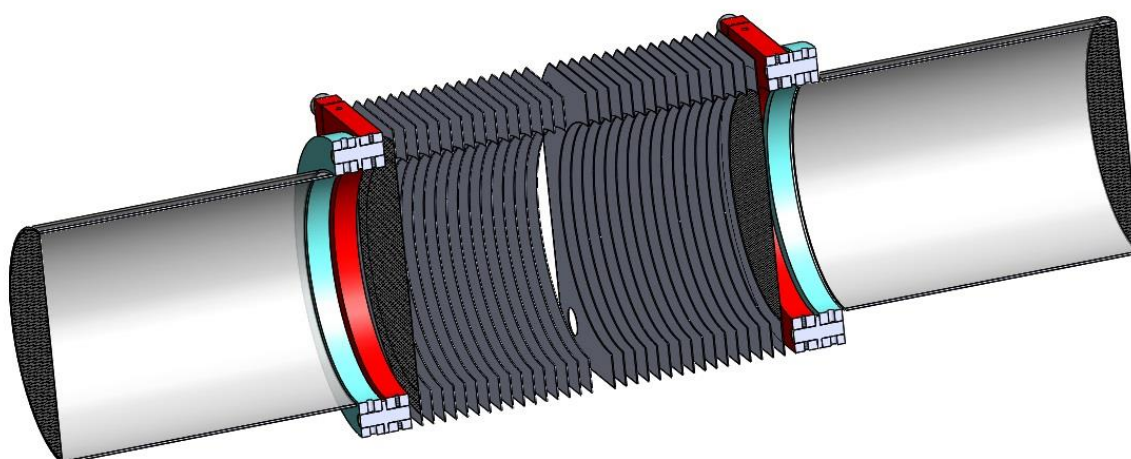
Annexe I-1

Spectromètre CV^B-80

Représentation 3D du spectromètre CV^B-80 .



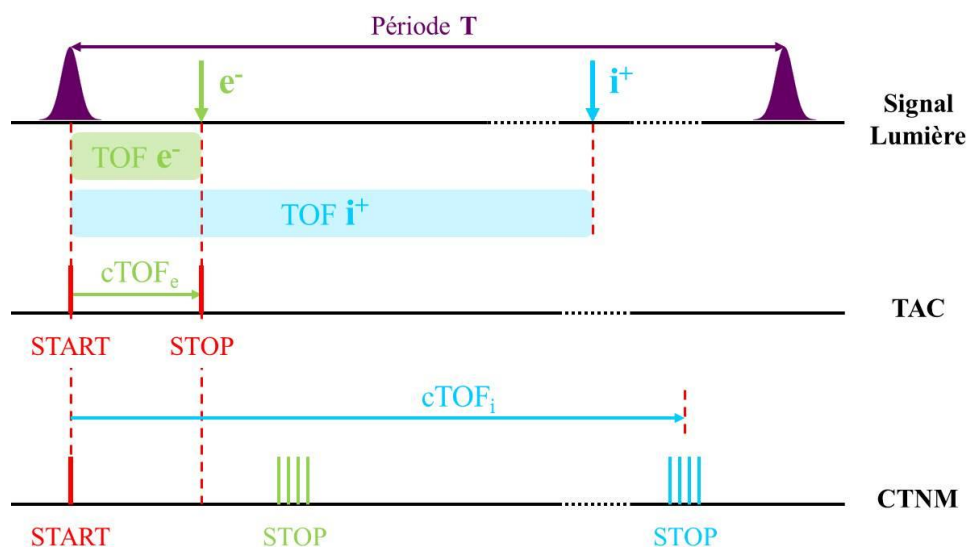
Coupe le long de l'axe du spectromètre mettant en évidence le diamètre interne constant de 93 mm des électrodes d'extraction.



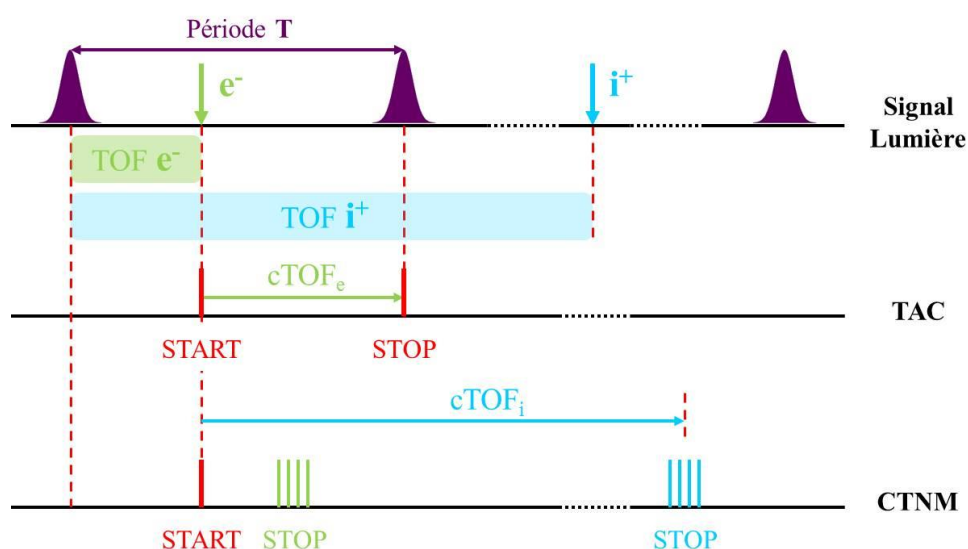
Annexe I-2

Chronologie de l'acquisition d'un événement de PID (A^+ , e^-)

Configuration « START lumière » utilisée pour les expériences réalisées sur la plateforme laser femtoseconde PLFA du CEA Saclay (taux de répétition de 1 kHz).



Configuration « START électron » utilisée pour les expériences menées au synchrotron SOLEIL (taux de répétition de quelques MHz).



Références

- [1] M. Lebech, J. C. Houver, A. Lafosse, D. Doweck, C. Alcaraz, L. Nahon, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **118**, 9653 (2003).
- [2] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, and D. Doweck, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5987 (2000).
- [3] A. Lafosse, J. C. Brenot, A. V. Golovin, P. M. Guyon, K. Hoejrup, J. C. Houver, M. Lebech, and D. Doweck, *J. Chem. Phys.* **114**, 6605 (2001).
- [4] M. Lebech, J. C. Houver, and D. Doweck, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866 (2002).
- [5] M. Richard-Viard, A. Delboulbé, and M. Vervloet, *Chem. Phys.* **209**, 159 (1996).
- [6] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rep.* **330**, 95 (2000).
- [7] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463 (2003).
- [8] M. Gisselbrecht, A. Huetz, M. Lavollée, T. J. Reddish, and D. P. Seecombe, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 013105 (2005).
- [9] O. Guyétand, M. Gisselbrecht, A. Huetz, P. Agostini, B. Carré, P. Breger, O. Gobert, D. Garzella, J.-F. Hergott, O. Tcherbakoff, H. Merdji, M. Bougeard, H. Rottke, M. Böttcher, Z. Ansari, P. Antoine, and L. F. DiMauro, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 065601 (2008).
- [10] Y. J. Picard, B. Manschwetus, M. Géléoc, M. Böttcher, E. M. Staicu Casagrande, N. Lin, T. Ruchon, B. Carré, J.-F. Hergott, F. Lepetit, R. Taïeb, A. Maquet, and A. Huetz, *Phys. Rev. A* **89**, 031401 (2014).
- [11] M. Lebech, Thèse : Vector Correlations in Dissociative Photoionization of Small Polyatomic Molecules, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2003.
- [12] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [13] A. Lafosse, Thèse : Corrélations Vectorielles Dans La Photoionisation Dissociative de Molécules Diatomiques Induite Par Lumière Polarisée, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2000.
- [14] O. Jagutzki, V. Mergel, K. Ullmann-Pfleger, L. Spielberger, U. Meyer, R. Doerner, and H. W. Schmidt-Boecking, *Proceedings of SPIE, Imaging Spectrometry IV* **3438**, 322 (1998).

- [15] L. Nahon, N. de Oliveira, G. A. Garcia, J.-F. Gil, B. Pilette, O. Marcouillé, B. Lagarde, and F. Polack, *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 508 (2012).
- [16] L. Nahon and C. Alcaraz, *Appl. Opt.* **43**, 1024 (2004).
- [17] S. Marggi Poullain, Thèse : Rôle Des états de Rydberg Dans La Dynamique de Photoionisation et de Formation de Paires D'ions (NO^+ , O^-) de La Molécule NO_2 : Photoémission Induite Par Rayonnement Synchrotron et Impulsions Lasers Femtosecondes, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2014.
- [18] O. Guyétand, Thèse : Photoionisation Simple et Double à Deux Couleurs D'atomes de Gaz Rares, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2008.
- [19] V. Stert, W. Radloff, C. P. Schulz, and I. V. Hertel, *Eur. Phys. J. D* **5**, 97 (1999).
- [20] C. Elkharrat, Thèse : Dynamique de Photoionisation et de Photofragmentation de Petites Molécules Non-Linéaires : Du Rayonnement Synchrotron Aux Impulsions Lasers Femtosecondes, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2010.

Chapitre II :

Traitement des données multidimensionnelles relatives aux mesures en coïncidence

Chapitre II :

Traitement des données multidimensionnelles relatives aux mesures en coïncidence 43

Introduction 45

II-1 Premières observables et sélection de l'ion fragment 46

Cas d'une réaction de PID induite en couche interne..... 50

II-2 Détermination des vecteurs vitesse..... 52

II-2.1 Centrages des distributions de position et de temps 52

II-2.2 Utilisation du champ magnétique 54

II-3 Sélection d'un processus : corrélations en énergie..... 55

II-3.1 Diagramme de corrélation des énergies cinétiques (E_{A+} , E_e) 56

II-3.2 Diagrammes de corrélation des énergies (E_{A+} , E_D) et (E_e , E_D) 57

II-4 Corrélations angulaires..... 58

II-4.1 Diagrammes de corrélation des événements mettant en jeu les angles d'émission dans le référentiel du laboratoire (χ , γ) et (χ_e , γ_e)..... 59

II-4.2 Diagrammes de corrélation des événements mettant en jeu les angles d'émission dans le référentiel moléculaire (θ_e , ϕ_e) 60

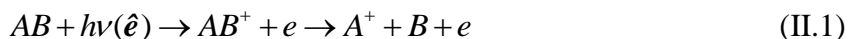
II-5 Outils 61

Références..... 62

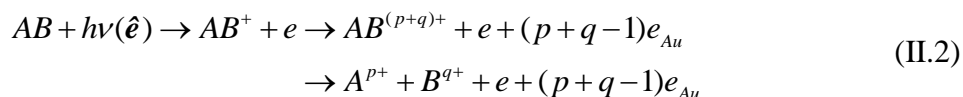
Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu en quoi consistent les données brutes, des temps, enregistrées pendant une mesure. Ici nous détaillons comment, de ces mesures de temps, sont extraits les coordonnées d'impact (x, y) sur les détecteurs et les temps de vol (TOF) des particules chargées détectées, puis leurs vecteurs vitesse qui constituent les observables à la base de la méthode des corrélations vectorielles. Nous développons ensuite comment, à partir de cet ensemble, nous déduisons les énergies et les observables angulaires qui mènent à la détermination de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (MFPAD).

Une réaction de photoionisation dissociative (PID) induite en couche de valence conduit à la production d'un fragment ionique A^+ , d'un fragment neutre B et d'un photoélectron e selon l'équation (II.1). On appellera « événement coïncident (A^+ , e) » la détection en coïncidence de l'ion fragment et du photoélectron issus de la même réaction de PID.



Lors d'une excitation en couche interne K ou L, la photoionisation (PI) s'accompagne de l'émission d'un ou plusieurs électrons e_{Au} par déclin Auger, conduisant à la formation d'un ion moléculaire multichargé puis à plusieurs fragments ioniques après dissociation. Dans le cas d'une molécule diatomique, la réaction s'écrit :



Pour des molécules polyatomiques, la PID en couche interne conduit à la production d'un plus grand nombre de fragments ioniques et neutres. Bien que le dispositif expérimental permette la mesure en coïncidence, dite « multi-hits », de plusieurs fragments ioniques atomiques ou moléculaires [1], nous nous limiterons dans ce travail de thèse à la détection de deux ions, et du photoélectron associé, qui constitueront les événements coïncidents (A^{p+} , B^{q+} , e).

Après avoir, dans un premier temps, sélectionné en masse les événements coïncidents (A^+ , e) ou (A^{p+} , B^{q+} , e), l'étape cruciale de l'analyse consiste à déterminer, à partir des triplets (x, y, T) mesurés pour chaque particule détectée, leur vecteur vitesse initial respectif. De ces derniers, nous pourrions déduire les énergies cinétiques et caractériser les distributions angulaires d'émission des ions et des photoélectrons.

Tout au long du traitement, nous aurons recours à des diagrammes de corrélation bidimensionnels, que nous noterons (a, b), dans lesquels chaque événement de PID sera repéré par ses coordonnées a et b. Celles-ci seront de nature variée : l'énergie d'une particule,

une composante de son vecteur vitesse ou encore un angle caractérisant son émission. Nous verrons comment ces diagrammes nous permettent d'affiner la qualité d'un traitement, de résoudre et identifier les différents processus induits, et d'extraire leurs propriétés angulaires.

Le protocole d'analyse des données est commun à toutes les expériences menées durant cette thèse, sur les deux dispositifs expérimentaux introduits dans le Chapitre I. Nous discuterons le cas échéant les spécificités liées à l'utilisation du champ magnétique.

II-1 Premières observables et sélection de l'ion fragment

Les différentes étapes chronologiques de traitement d'une mesure en coïncidence de PID sont, dans l'ensemble, identiques que la PI soit induite en couche de valence ou en couche interne. Les quelques particularités propres à certaines expériences seront précisées le cas échéant.

Les données enregistrées pendant une mesure sont les codes correspondant au temps de parcours des signaux entre le début de l'acquisition d'un événement (le START) et chacune des extrémités des lignes à retard des ions $T_{x1}^i, T_{x2}^i, T_{y1}^i, T_{y2}^i$, et des électrons $T_{x1}^e, T_{x2}^e, T_{y1}^e, T_{y2}^e$, ainsi que le temps de vol codé de l'électron mesuré indépendamment $cTOF_e$ (cf. section I-2 du Chapitre I). De ces neuf temps bruts sont déduits les positions d'impact sur le détecteur (x, y) et le temps de vol T de chaque particule à partir des relations suivantes :

$$\begin{aligned} T_i &= \xi_{TDC} \times (T_{x1}^i + T_{x2}^i + T_{y1}^i + T_{y2}^i) / 4 + offset_T_i \\ T_e &= \xi_{TAC} \times cTOF_e + offset_T_e \\ x_{i/e} &= \zeta_{i/e} \times (T_{x2}^{i/e} - T_{x1}^{i/e}) \\ y_{i/e} &= \zeta_{i/e} \times (T_{y2}^{i/e} - T_{y1}^{i/e}) \end{aligned} \quad (II.3)$$

où ξ_{TDC} est le pas de codage du CTNM, ξ_{TAC} le facteur de conversion amplitude-temps de l'ensemble TAC-CAN, ζ_i et ζ_e les coefficients de calibration propres à chaque détecteur exprimés en $\mu\text{m}/\text{pixel}$. Ils valent respectivement ($\zeta_i = 170, \zeta_e = 175$) et ($\zeta_i = 130, \zeta_e = 125$) pour les détecteurs RoentDek [2] qui ont été utilisés dans les spectromètres *CV-40* et *CV^B-80*. $offset_T_i$ et $offset_T_e$ compensent les décalages temporels dus à la propagation des signaux dans les fils et les modules électroniques, et ramènent le centre des distributions de TOF à la valeur du TOF seuil T_0 calculé en utilisant les caractéristiques du spectromètre.

Dès lors, nous pouvons tracer les histogrammes bidimensionnels (x, y), qui imagent la répartition des impacts sur chaque détecteur, ainsi que les spectres de temps de vol des ions et des électrons. Rappelons ici que le TOF dépend de la charge, la masse et l'énergie cinétique de la particule, ion ou électron, ainsi que de l'amplitude du champ d'extraction.

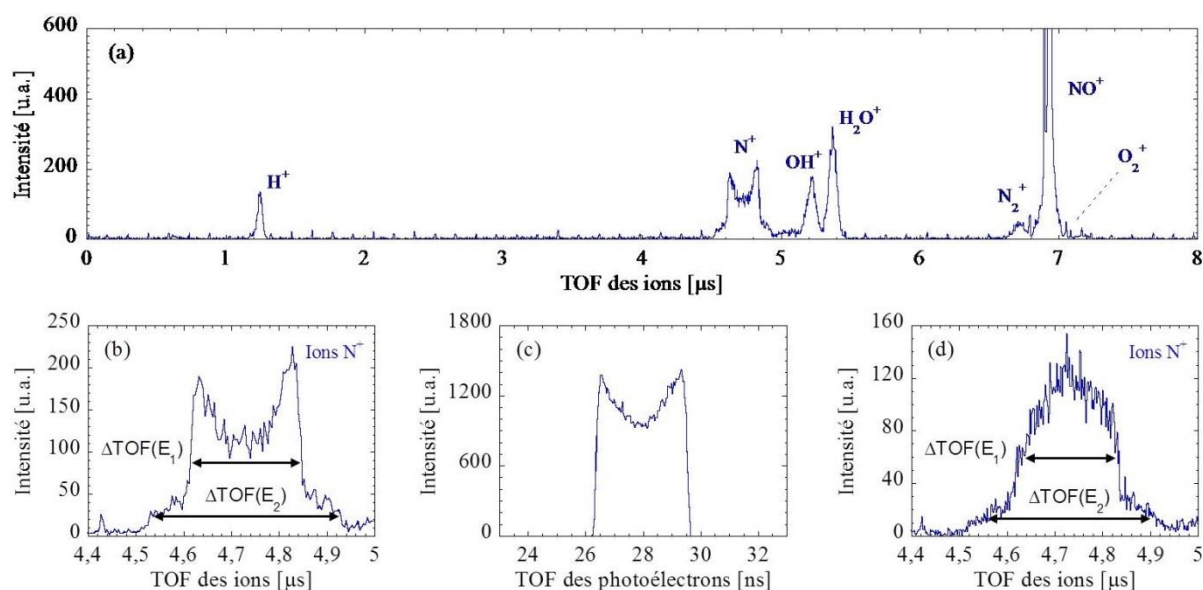


Figure II-1 : Spectre de TOF des ions enregistré lors d'une expérience de PID sur la molécule de NO induite à $h\nu = 23.65$ eV et $E_{ext} = 30$ V/cm (avec focalisation). La lumière est polarisée linéairement le long de l'axe du spectromètre (a). Zoom sur le pic de TOF des ions N^+ dont la forme traduit l'existence de deux classes d'énergie cinétique E_1 et E_2 (b), et spectre de TOF des photoélectrons détectés en coïncidence avec les ions N^+ d'énergie cinétique E_1 (c). Spectre de TOF des ions N^+ pour la même expérience de PID de NO, excepté la polarisation linéaire du rayonnement qui est maintenant perpendiculaire à l'axe du spectromètre (d).

Le spectre de TOF des ions donne l'histogramme de toutes les espèces ioniques produites par photoionisation dissociative (PID) et non dissociative (PIND) au cours d'une mesure. S'apparentant à un spectre de masse, il reflète la composition du gaz présent dans la chambre d'interaction qui contribue à la PI. Sur l'exemple de la Figure II-1 (a), on identifie les ions (H^+ , N^+ , OH^+ , H_2O^+ , N_2^+ , NO^+ , O_2^+) issus de la PID et PIND du gaz résiduel (N_2 , O_2 , H_2O), et du jet moléculaire cible de NO.

Dans nos expériences, les ions ont typiquement des TOFs de quelques microsecondes (μs). Les pics attribués aux ions moléculaires parents ont une largeur de quelques dizaines de nanosecondes (ns) due à l'agitation thermique dans le jet supersonique. La largeur, de quelques centaines de ns, et le profil des pics associés aux ions fragments résultent de la distribution en énergie et de la distribution angulaire avec lesquelles ils sont émis. Dans les Figure II-1 (b) et (d), les spectres de TOF « creusé » et « bombé » des ions N^+ indiquent qu'ils sont émis préférentiellement dans des directions parallèle et perpendiculaire à l'axe du spectromètre, respectivement. Cette allure, qui découle directement de la distribution de la composante V_z du vecteur vitesse, résulte de la nature parallèle ou perpendiculaire de la transition électronique induite, caractérisée par un paramètre d'asymétrie β (cf. Chapitre III), et de la polarisation du rayonnement incident. De plus, la forme des pics de TOF reflète la présence de deux classes d'énergie cinétique E_1 et E_2 , caractérisées par des largeurs ΔTOF différentes.

Pour une collection complète 4π stéradians des ions et des électrons, l'intégration du nombre d'événements contenus dans chaque pic de TOF permet de mesurer les sections efficaces partielles relatives de production des différents fragments ioniques.

Le traitement des événements coïncidents (A^+ , e) nécessite dans un premier temps la sélection en masse de l'ion A^+ réalisée par un filtrage sur le TOF. Dans le cas où plusieurs molécules produisent le même fragment ionique (N^+ de NO et N_2 , H^+ de H_2 et H_2O par exemple), cette première sélection ne permet pas de séparer les différentes origines de l'ion. Si dans le cas général (ex : H^+), il est possible de séparer et limiter fortement la contribution du gaz résiduel (H_2O) de celle du gaz cible (H_2), par identification et sélection des processus de PID sur des diagrammes de corrélation en énergie que nous décrivons dans la partie II-3, il est toujours intéressant pour la qualité des mesures de réduire au mieux la contribution du gaz résiduel dans l'enceinte en travaillant dans des conditions de vide optimales.

Les photoélectrons ont des TOFs caractéristiques de quelques dizaines de ns, comme illustré sur la Figure II-1 (c). Comme pour les ions fragments, le profil et la largeur de leurs pics de TOF, de l'ordre de quelques ns, reflètent les différentes classes d'énergie et la distribution spatiale avec lesquelles ils sont émis.

L'image (x_i, y_i) , (x_e, y_e) , représente la distribution des impacts sur le détecteur, et correspond à la projection de la sphère des vitesses des ions, des électrons, dans le plan de détection. Pour un champ électrique d'extraction donné, le rayon du disque collecté est caractéristique de la classe d'énergie cinétique E des particules [3,4] :

$$R = f \times \sqrt{\frac{2E}{m}} \times T_0 \approx f \times \sqrt{\frac{4Ed}{qE_{ext}}} \times \left(1 + \frac{D}{2d}\right) \quad (\text{II.4})$$

où q , m , E et T_0 sont la charge, la masse, l'énergie cinétique et le TOF seuil de la particule, E_{ext} est l'amplitude du champ d'extraction, et d et D sont respectivement les longueurs de la zone d'extraction et du tube de temps de vol définies dans le Chapitre I. Le coefficient de « bending » f traduit la courbure des trajectoires introduite par les lentilles de focalisation lorsqu'elles sont utilisées ($f \approx 0.7$, cf. section I-1.1.A). En mode « sans focalisation », les lentilles sont sans effet sur les particules ($f = 1$).

L'expression (II.4) ci-dessus est valable pour les ions, pour l'ensemble des résultats présentés dans cette thèse, ainsi que pour les électrons pour les mesures utilisant le spectromètre *CV-40* menées au synchrotron dans l'enceinte SAPHIRS (Chapitres IV et VI). En revanche, pour les expériences utilisant le spectromètre *CV^B-80*, réalisées dans l'enceinte CIEL auprès du rayonnement harmonique et développées dans le Chapitre V, la présence du champ magnétique influence la trajectoire des photoélectrons et le rayon du disque se réécrit [5] :

$$R_e^B = \frac{2}{\omega} \times \sqrt{\frac{2E}{m}} \times \left| \sin\left(\frac{\omega T_0}{2}\right) \right| \quad (\text{II.5})$$

où $\omega = eB/m$ est la pulsation cyclotron, e la charge élémentaire et B la norme du champ magnétique appliqué.

Si les rayons $R(E, E_{ext})$ et $R_e^B(E, E_{ext}, B)$ sont inférieurs à celui de la surface sensible du détecteur, alors toutes les particules de la classe d'énergie cinétique E sont détectées quelle que soit leur direction d'émission, et la collection est complète de 4π stéradians.

Les images enregistrées sur les détecteurs reflètent les distributions énergétique et angulaire d'émission des particules, comme l'illustre la Figure II-2 pour les ions N^+ issus de la PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$ (a), et pour les photoélectrons des événements coïncidents (O^+ , e) provenant de la PID de la molécule O_2 vers l'état $B^2\Sigma_g^-$ (b).

Sur l'image des ions, la présence de deux lobes témoigne d'une importante anisotropie dans la photoémission, qui est favorisée le long de l'axe de polarisation de la lumière (symbolisée ici par une flèche rouge). Elle traduit le caractère parallèle de la transition électronique induite et correspond ici au paramètre d'asymétrie des ions $\beta_i \approx 1$. Les fragments N^+ sont collectés dans un disque de rayon $R \sim 6.5$ mm, cohérent avec une énergie cinétique de 0.37 eV (Eq. (II.4)).

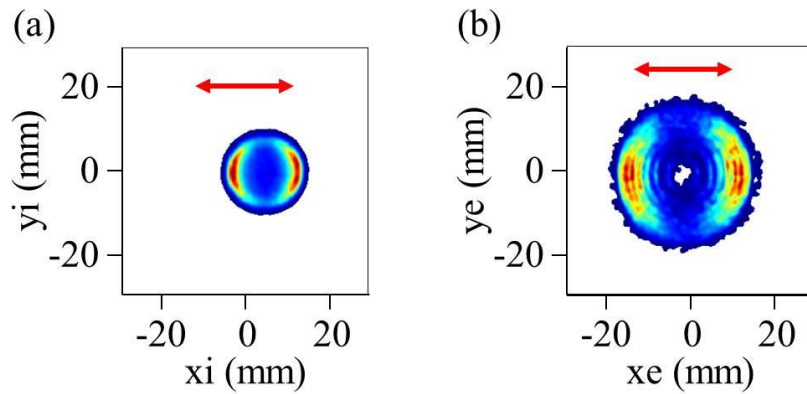


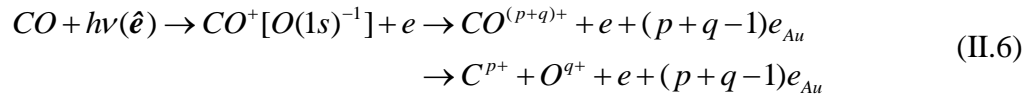
Figure II-2 : Images (x, y) des ions N^+ issus de la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$ induite à $h\nu = 23.65$ eV et $E_{ext} = 30$ V/cm (a), et des électrons détectés en coïncidence avec les ions O^+ produits par la PID de la molécule O_2 vers l'état $B^2\Sigma_g^-$ induite à $h\nu = 21.15$ eV et $E_{ext} = 20$ V/cm (b). Ces deux mesures ont utilisé la focalisation. La direction de l'axe de polarisation du rayonnement incident est indiquée par les flèches rouges.

Sur la Figure II-2 (b), les électrons sont également émis préférentiellement dans la direction de polarisation du rayonnement, avec $\beta_e \approx 1$. Les lobes concentriques observés correspondent à des classes d'énergie cinétique différentes qui, dans le cas présent, sont

associées à la PI des niveaux vibrationnels $\nu = 0$ à $\nu = 6$ de l'état électronique $B^2\Sigma_g^-$ de l'ion moléculaire O_2^+ .

Cas d'une réaction de PID induite en couche interne

Dans le cas de la PID induite en couche interne, la dissociation multiple de l'ion moléculaire multichargé, via différentes voies de fragmentation, produit de nombreux fragments ioniques. Dans cette thèse, nous ne considérerons que les événements (A^{p+}, B^{q+}, e) , résultant de la détection en coïncidence de deux ions fragments et du photoélectron. Deux voies de fragmentation impliquant un même ion ne peuvent pas être séparées sur le spectre de TOF associé à cet ion. Prenons comme exemple la réaction de PID de la molécule CO induite au seuil O(1s) selon l'équation :



où les charges p et q valent 1 ou 2, et $2 \leq p+q \leq 4$.

Le spectre de TOF des ions C^+ ne permet pas de distinguer les événements (C^+, O^+, e) des événements (C^+, O^{2+}, e) . La Figure II-3 présente le diagramme bidimensionnel « TOF-TOF » des événements (C^{p+}, O^{q+}, e) associés à la réaction (II.6), repérés en fonction des TOFs de l'ion rapide (détecté en premier) en abscisse, et de l'ion lent (détecté en second) en ordonnée.

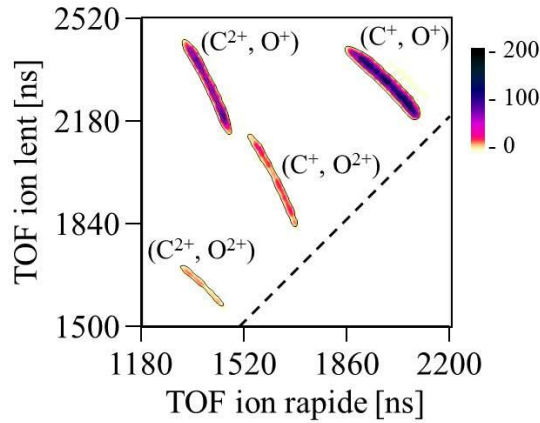


Figure II-3 : Diagramme bidimensionnel TOF-TOF des événements coïncidents (C^{p+}, O^{q+}, e) , issus de la PID de la molécule CO induite au seuil O(1s) à $h\nu = 550.5$ eV. La ligne en pointillé est la droite d'équation TOF ion lent = TOF ion rapide.

La projection de cet histogramme sur l'axe des abscisses (ordonnées) fournit le spectre de TOF de l'ion rapide (lent). Chaque structure correspond à une voie de fragmentation caractérisée par une pente $-p/q$, où p et q sont respectivement les charges de l'ion rapide et de l'ion lent, traduisant la conservation de l'impulsion dans la fragmentation de l'ion

moléculaire. Ce diagramme TOF-TOF met en évidence le pouvoir résolvant de la coïncidence, qui permet de séparer les différentes voies de fragmentation. Dès lors, nous pouvons en isoler une en particulier au moyen d'une sélection diagonale décrite en détails dans la thèse de C. Elkharrat [1].

Brièvement, celle-ci consiste à définir un intervalle de temps $[TOF_{ion2}(min)-TOF_{ion2}(max)]$ qui borne le TOF de l'ion lent sur la diagonale entière, et ne conserve que les événements coïncidents pour lesquels le TOF de l'ion le plus lent est contenu dans l'intervalle défini. La sélection en TOF de l'ion rapide est ensuite assurée pour chaque valeur TOF_{ion2} de l'ion lent par le filtre suivant :

$$TOF_{ion1}(min) = TOF_{ion1}(lim) + \frac{TOF_{ion2}(max) - TOF_{ion2}}{pente} \quad (II.7)$$

$$TOF_{ion1}(max) = TOF_{ion1}(min) + largeur$$

où $TOF_{ion1}(lim)$, la pente et la largeur sont des paramètres à ajuster.

La Figure II-4 montre un agrandissement du diagramme TOF-TOF de la Figure II-3, centré sur la voie de dissociation (C^+ , O^+) mais dans lequel tous les événements coïncidents (C^{P+} , O^{q+} , e) sont encore présents, et la sélection diagonale des événements (C^+ , O^+ , e).

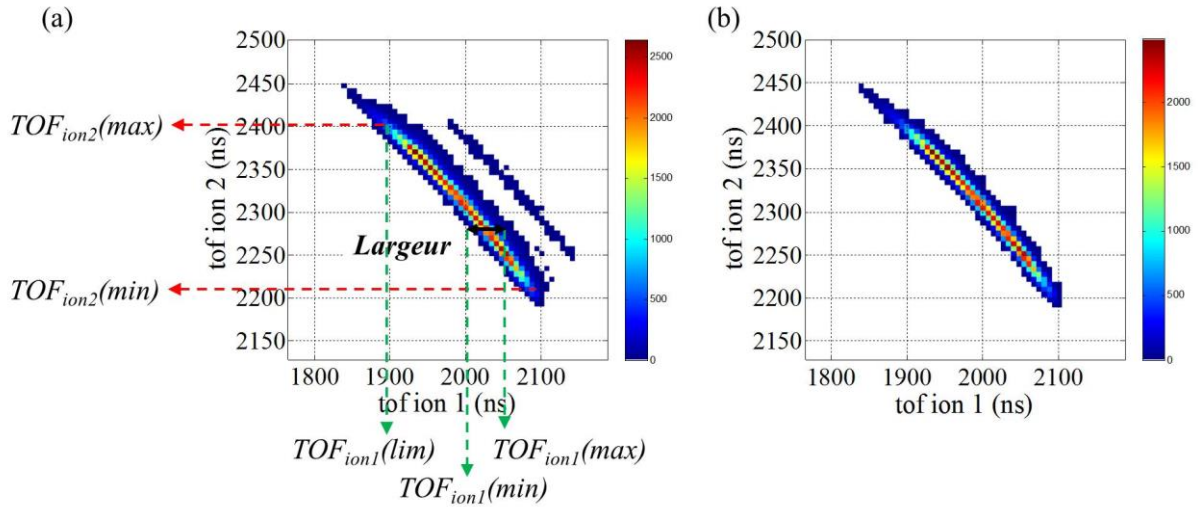


Figure II-4 : Agrandissement du diagramme TOF-TOF de la Figure II-3 centré sur la voie de dissociation (C^+ , O^+) (a), et sélection diagonale des événements coïncidents (C^+ , O^+ , e) (b).

Une fois la sélection diagonale opérée, le traitement se poursuit de manière analogue à celui de la PID en couche de valence en considérant le couple (ion rapide, photoélectron), (C^+ , e) dans l'exemple présenté.

II-2 Détermination des vecteurs vitesse

Pour les événements coïncidents sélectionnés en masse par filtrage sur le spectre de TOF de l'ion fragment, la suite de l'analyse consiste à déduire, de leurs coordonnées d'impact (x, y) et de leurs TOFs T respectifs, les vecteurs vitesse d'émission du fragment ionique V_{A+} et du photoélectron V_e via les équations (I.3), (I.4) et (I.5) définies dans le Chapitre I. Cette étape, qui repose sur la détermination précise des centres des distributions spatiales $(x_0^i, y_0^i, x_0^e, y_0^e)$ et des décalages temporels $offset_T_i$ et $offset_T_e$, est cruciale puisqu'une mauvaise estimation de ces quantités conduit à des distributions de vitesse erronées qui induisent à leur tour des distorsions dans les distributions angulaires mesurées.

II-2.1 Centrages des distributions de position et de temps

Dans un premier temps, nous procédons à un centrage grossier des images (x_i, y_i) et (x_e, y_e) , et des spectres de TOF. Le centre de la distribution des impacts des photoélectrons est situé à la verticale du centre géométrique de la zone d'interaction, tandis que celui des ions est décalé latéralement à cause de la vitesse longitudinale d'entraînement $V_{//}$ du jet supersonique (voir la partie I-1.2 du Chapitre I). La détermination des vecteurs vitesse, qui en découle, permet d'une part de calculer les énergies cinétiques de l'ion fragment E_{A+} et du photoélectron E_e , Eq. (II.8), et d'autre part d'extraire les distributions angulaires, exprimées en coordonnées sphériques, de l'ion (χ, γ) et du photoélectron (χ_e, γ_e) dans le référentiel du laboratoire, ainsi que du photoélectron dans le référentiel moléculaire (θ_e, ϕ_e) . La définition de ces angles et des référentiels associés est donnée dans la section III-1 du Chapitre III.

$$E = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} m (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) \quad (\text{II.8})$$

L'optimisation de ces pré-centrages est illustrée sur l'exemple des ions N^+ issus de la PID de NO : la même démarche est utilisée pour les photoélectrons. Elle s'appuie sur les diagrammes bidimensionnels représentés sur la Figure II-5, qui repèrent chaque événement de PID en fonction de deux des trois composantes du vecteur vitesse de l'ion fragment. La projection de ces histogrammes, sur les axes des abscisses et des ordonnées, donne accès aux distributions monodimensionnelles des composantes V_{xi} , V_{yi} et V_{zi} . Nous affinons le traitement sur ces dernières distributions de sorte qu'elles soient centrées et symétriques autour de la valeur zéro.

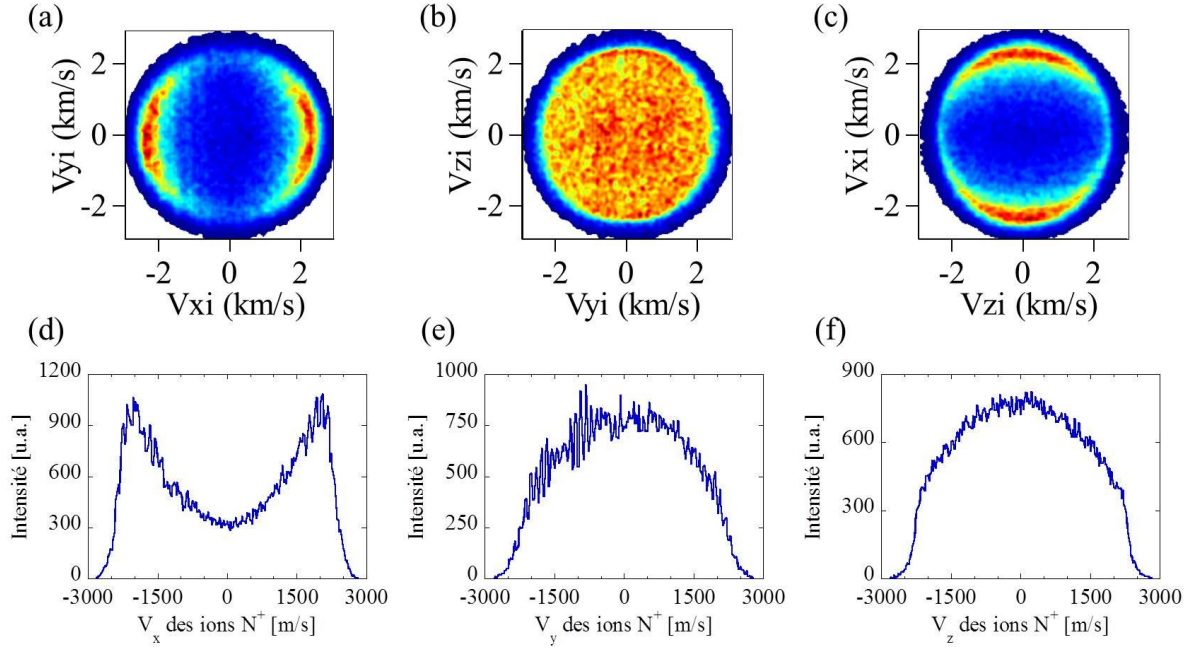


Figure II-5 : Diagrammes bidimensionnels (V_{xi} , V_{yi}), (V_{yi} , V_{zi}) et (V_{zi} , V_{xi}) des ions N^+ produits par la PID de NO à $h\nu = 23.65$ eV (a-c). La projection de ces diagrammes, sur les axes des abscisses et des ordonnées, fournit la distribution de chaque composante V_{xi} , V_{yi} et V_{zi} (d-f).

Enfin, la qualité des centrages est contrôlée à l'aide des diagrammes (E_{N^+} , χ) et (E_{N^+} , γ), corrélant l'énergie cinétique E_{N^+} de l'ion fragment avec les angles polaire χ et azimutal γ caractérisant sa direction d'émission dans le référentiel du laboratoire. Pour une classe d'énergie cinétique donnée E_0 , les vecteurs vitesse « (χ , γ) » sont tous de modules égaux et se répartissent sur une sphère d'émission dont le centre coïncide avec le centre de masse de la molécule. Ainsi, dans les diagrammes (E_{N^+} , χ) et (E_{N^+} , γ), les événements associés à la même énergie d'ion E_{N^+} doivent s'aligner autour d'une droite verticale $E_{N^+} = E_0$.

La Figure II-6 présente ces diagrammes pour la même réaction de PID de NO que celle considérée dans la Figure II-5. Pour des centrages optimisés, (a) et (d), les événements sont bien répartis verticalement. Les creux observés sur le diagramme (d) traduisent l'anisotropie de la réaction étudiée. Dans les cas (b, c, e, f), le décentrage d'une des composantes (indiquée en rouge) induit des distorsions qu'il faut corriger. Ici, je n'ai introduit qu'un décentrage à la fois par souci de simplicité et de clarté. Bien sûr, plusieurs composantes peuvent être décentrées en même temps, et on procède alors à plusieurs optimisations « centrage - contrôle » jusqu'à atteindre la qualité des traitements (a) et (d). La variation de la dispersion en énergie des événements en fonction de l'angle d'émission χ ou γ traduit celle de la résolution fonction de la direction d'émission.

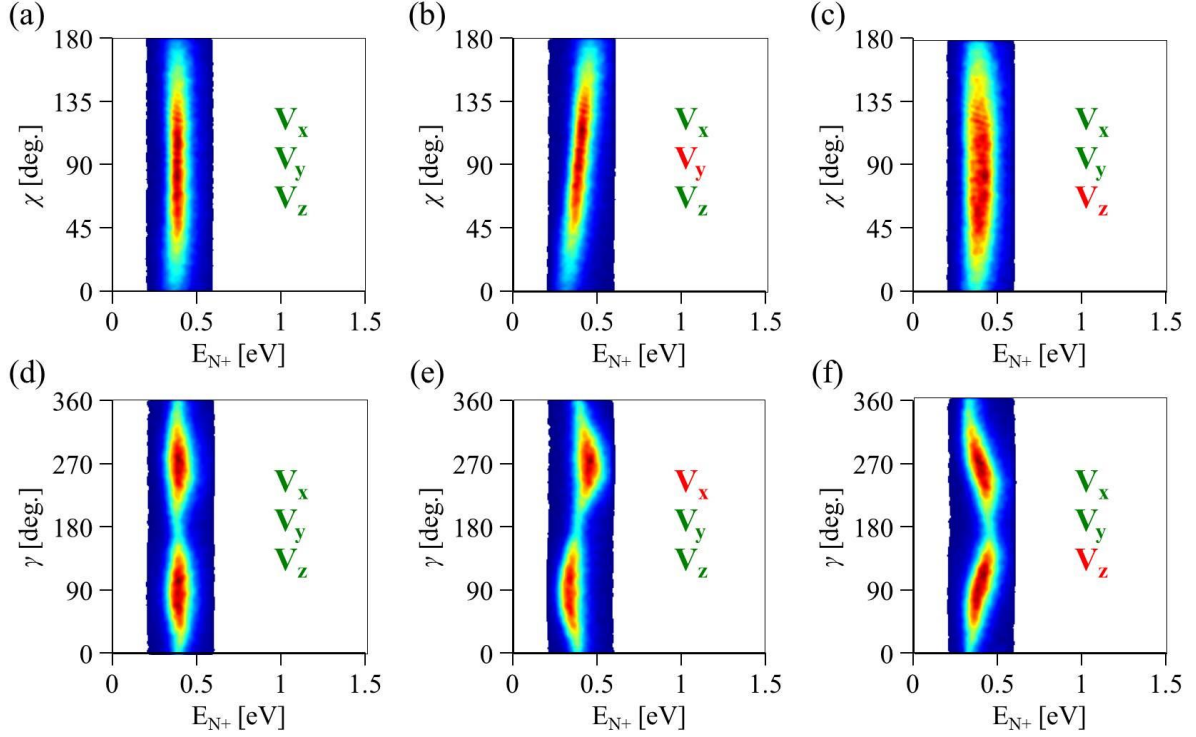


Figure II-6 : Diagrammes bidimensionnels (E_{N^+}, χ) et (E_{N^+}, γ) pour différents centrages des trois composantes du vecteur vitesse des ions fragments N^+ : optimisés en vert et décentrés en rouge.

Cette procédure de centrage est rigoureusement identique pour les photoélectrons, en considérant les composantes V_{xe} , V_{ye} et V_{ze} , et les diagrammes bidimensionnels corrélant l'énergie et les angles polaire et azimutal d'émission dans le référentiel du laboratoire (E_e, χ_e) et (E_e, γ_e).

II-2.2 Utilisation du champ magnétique

L'utilisation d'un champ magnétique \mathbf{B} pour guider les électrons dans le spectromètre CV^B-80 requiert de prêter une attention particulière à la valeur de l'amplitude effective au moment de la mesure (cf. section I-2.3 du Chapitre I), mais également à celle introduite dans le traitement. En effet, si elles diffèrent, alors les vecteurs vitesse initiaux, Eq. (I.5) du Chapitre I, et l'énergie cinétique E_e , Eq. (II.8), ne seront pas déduits correctement. Le diagramme bidimensionnel (T_e, R_e) [6], qui représente les événements coïncidents en fonction du TOF des photoélectrons et du rayon du disque défini par l'équation (II.5), permet d'illustrer ce point. Prenons à titre d'exemple la PI d'atomes d'hélium induite par un train d'impulsions attosecondes contenant plusieurs longueurs d'onde (cf. Chapitre V). La Figure II-7 montre les diagrammes (T_e, R_e) obtenus d'une même mesure, pour trois valeurs d'amplitude du champ \mathbf{B} renseignées dans le traitement. Les arches, nettement visibles dans le cas (a) où la norme du champ est bien évaluée, correspondent aux différentes classes d'énergie des photoélectrons, associées aux processus de PI induits par chaque longueur d'onde présente dans l'impulsion incidente. En revanche, une mauvaise estimation de

l'amplitude, (b) et (c), détériore considérablement l'analyse, comme en témoigne la perte de résolution dans les spectres d'énergie cinétique des photoélectrons correspondants (d-f).

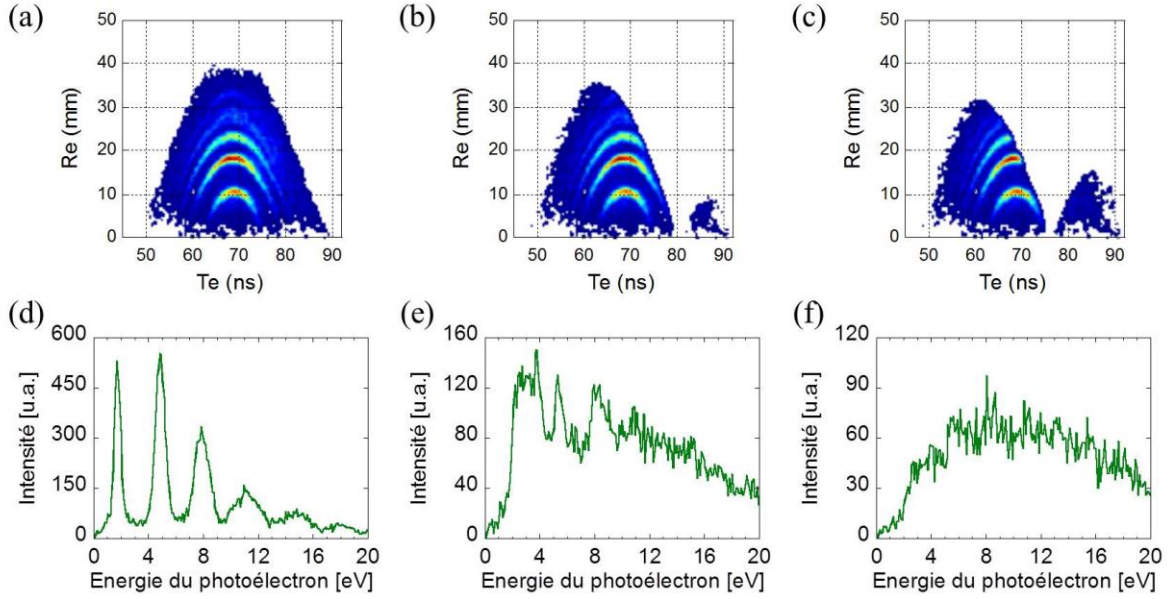


Figure II-7 : Diagrammes bidimensionnels (T_e , R_e) des événements coïncidents (He^+ , e), issus de la PI d'atomes d'hélium induite par un train d'impulsions attosecondes contenant plusieurs longueurs d'onde, pour différentes amplitudes du champ magnétique renseignées dans le traitement : $B = 7.9$ G (a), $B = 8.9$ G (b) et $B = 9.4$ G (c). Spectres d'énergie cinétique des photoélectrons associés (d-f).

II-3 Sélection d'un processus : corrélations en énergie

La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permet d'écrire des relations simples entre l'énergie du photon incident $h\nu$, la limite de dissociation peuplée E_D , et les énergies cinétiques des fragments ionique E_{A+} , neutre E_B et du photoélectron E_e :

$$h\nu - E_D = E_{A+} + E_B + E_e \quad (\text{II.9})$$

ou encore

$$h\nu - E_D = \left(1 + \frac{m_{A+}}{m_B}\right) E_{A+} + E_e = \text{KER} + E_e \quad (\text{II.10})$$

où m_{A+} et m_B sont respectivement les masses des fragments ionique et neutre, et $\text{KER} = (1 + m_{A+}/m_B) E_{A+}$ est l'énergie cinétique emportée par l'ensemble des fragments produits (en anglais *Kinetic Energy Release*).

II-3.1 Diagramme de corrélation des énergies cinétiques (E_{A+} , E_e)

Le diagramme de corrélation des énergies cinétiques (en anglais *Kinetic Energy Correlation Diagram*, KECD), noté (E_{A+} , E_e), est l'histogramme bidimensionnel dans lequel chaque événement coïncident de PID est représenté en fonction des énergies cinétiques de l'ion fragment E_{A+} en abscisse, et du photoélectron E_e en ordonnée. Les différents processus de PID y apparaissent comme des regroupements de points formant des structures variées, comme illustré sur les KECDs présentés sur la Figure II-8 :

- un pic localisé, processus (I) de la Figure II-8 (a), correspondant à l'ionisation rapide vers un niveau discret d'un état de l'ion moléculaire formé dans la région de Franck-Condon (FC), suivie de la dissociation de la molécule. L'énergie cinétique du photoélectron E_e identifie la position en énergie de l'état électronique de l'ion moléculaire intermédiaire AB^+ , tandis que celle de l'ion fragment E_{A+} caractérise la limite de dissociation peuplée. Elles définissent ainsi le chemin réactionnel associé au processus considéré.
- une structure allongée le long d'une diagonale qui traduit un partage continu d'énergie entre l'ion fragment et le photoélectron dû au caractère répulsif de l'état électronique peuplé de l'ion moléculaire AB^+ , ici de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt (eV) pour les processus (II) et (III) de la Figure II-8 (a).
- un ensemble de pics alignés le long d'une diagonale, Figure II-8 (b), résultant de l'ionisation vers différents états vibrationnels d'un état électronique de l'ion moléculaire AB^+ , dissociant vers la même limite de dissociation. Notons que si la résolution du spectromètre ne permet pas de résoudre l'écart énergétique entre les niveaux vibrationnels atteints, ces pics apparaîtront comme une bande continue.
- un partage continu d'énergie sur plusieurs eV entre l'ion fragment et le photoélectron, Figure II-8 (c), qui reflète l'autoionisation d'états moléculaires doublement excités. Les processus de PID mettant en jeu ces états seront étudiés dans le Chapitre VI.

Tous les processus de PID s'alignent sur des droites de pente $-(1 + m_{A+}/m_B)$, caractéristiques des différentes limites de dissociation auxquelles sont corrélés les états électroniques de l'ion moléculaire (Eq. (II.10)). Les spectres en énergie cinétique des ions fragments N^+ et des photoélectrons, Figure II-8 (d) et (e), correspondent à la projection du KECD (a) sur les axes des abscisses et des ordonnées respectivement. L'exemple choisi de la PID de NO induite à $h\nu = 23.65$ eV, pour lequel ces spectres en énergie ne permettent pas de discerner la présence des trois processus alors qu'ils sont complètement résolus dans le KECD, illustre parfaitement le pouvoir résolvant des corrélations vectorielles.

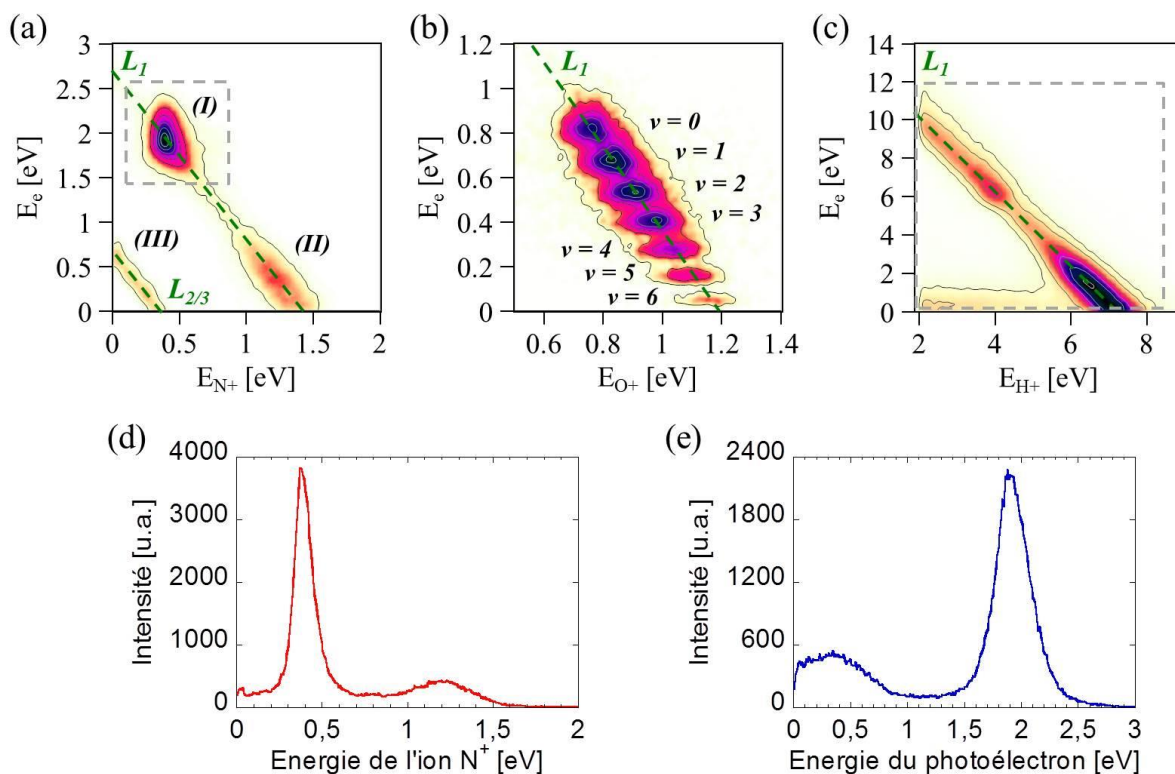


Figure II-8 : KECD des événements coïncidents (N^+ , e) issus de la PID de NO induite à $h\nu = 23.65$ eV (a), (O^+ , e) de la PID de O₂ à $h\nu = 21.15$ eV (b), et (H^+ , e) de la PID de H₂ à $h\nu = 32.5$ eV (c). Les droites en pointillé représentent les limites de dissociation ouvertes. Les cadres en pointillé illustrent des sélections énergétiques « rectangulaires » d'un processus. Les spectres en énergie cinétique des ions fragments N^+ (d) et des photoélectrons (e) des événements (N^+ , e) sont obtenus en projetant le KECD (a) sur les axes des abscisses et des ordonnées respectivement.

La mesure en coïncidence de l'énergie de l'ion fragment et du photoélectron permet donc d'identifier les différents processus de PID induits par la photoabsorption, ainsi que les chemins réactionnels. Pour une collection complète 4π stéradians des ions et des électrons, l'intégration du nombre d'événements contenus dans chaque structure permet d'établir les rapports de branchement entre les différents processus de PID.

Une fois les réactions de PID identifiées et les rapports de branchement déterminés, on opère une sélection « rectangulaire » sur les énergies de l'ion fragment et du photoélectron, comme représenté par le cadre en pointillé sur la Figure II-8 (a), pour isoler le processus à étudier.

II-3.2 Diagrammes de corrélation des énergies (E_{A^+} , E_D) et (E_e , E_D)

Dans le cas d'un partage continu d'énergie entre l'ion et le photoélectron, comme par exemple dans la PID de la molécule H₂ (Figure II-8 (c)), ce type de sélection « rectangulaire » n'est pas le plus approprié car il ne permet pas d'exclure les événements situés hors de la diagonale, résultant de la contribution des événements issus de la partie thermalisée du jet

moléculaire, ou de la PID de l'eau résiduelle conduisant à la production de H^+ par exemple. Il est alors plus commode de représenter, de manière équivalente, les événements coïncidents (A^+ , e) en fonction de l'énergie cinétique de l'ion fragment ou du photoélectron en abscisse, et de l'énergie potentielle E_D de la limite de dissociation peuplée en ordonnée. On nommera ces diagrammes (E_{A^+}, E_D) et (E_e, E_D) respectivement. Comme représenté sur la Figure II-9 (a) et (b), les processus de PID associés à la même limite de dissociation se répartissent autour d'une même ligne horizontale. Là, la sélection énergétique (cadre en pointillé) isole bien les événements souhaités, comme le montre la Figure II-9 (c).

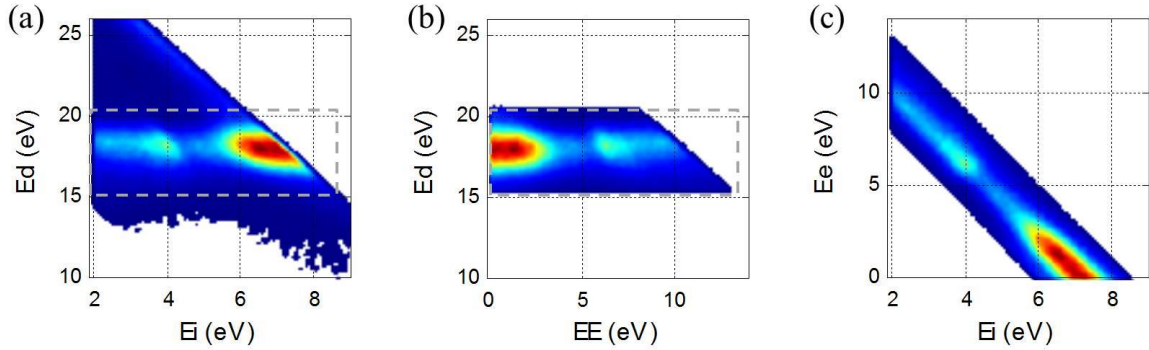


Figure II-9 : Diagrammes bidimensionnels (E_{H^+}, E_D) sans sélection (a) et (E_e, E_D) avec sélection en énergie (b), des événements (H^+ , e) issus de la PID de H_2 induite à $h\nu = 32.5$ eV. KECD (E_{H^+}, E_e) correspondant après avoir effectué la sélection en énergie définie par les cadres en pointillé (c).

Cette représentation sera notamment utilisée dans le Chapitre VI, pour effectuer la sélection en énergie de processus impliquant l'autoionisation d'états doublement excités de la molécule H_2 , se produisant à des distances internucléaires variables et conduisant donc à un partage continu d'énergie d'une dizaine d'eV entre les ions H^+ et les photoélectrons. Nous verrons également à ce moment-là qu'une fois la sélection opérée, il sera plus adapté de représenter les événements coïncidents (H^+ , e) en fonction des énergies cinétiques de l'ensemble des fragments ionique et neutre produits en abscisse, le KER, et du photoélectron en ordonnée. On notera alors ce diagramme (KER, E_e) .

Dans ce manuscrit, l'expression KECD fera toujours référence au diagramme bidimensionnel (E_{A^+}, E_e) , corrélant les énergies cinétiques de l'ion fragment et du photoélectron coïncidents.

II-4 Corrélations angulaires

Nous discutons ici les observables obtenues, pour le processus de PID sélectionné en énergie, en considérant différentes corrélations entre coordonnées angulaires électroniques ou ioniques définies dans le référentiel du laboratoire. Puis nous verrons comment, en corrélant les angles d'émission de l'ion fragment et de l'électron repérés respectivement dans les

référentiels du laboratoire et moléculaire, nous déduisons la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire $I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma)$.

II-4.1 Diagrammes de corrélation des événements mettant en jeu les angles d'émission dans le référentiel du laboratoire (χ, γ) et (χ_e, γ_e)

Le diagramme (χ, γ) , (χ_e, γ_e) , corréle les angles polaire et azimutal qui repèrent la direction d'émission de l'ion fragment, du photoélectron, dans le référentiel du laboratoire. La projection de cet histogramme sur les axes des abscisses et des ordonnées donne les distributions en angles polaire χ et azimutal γ respectivement. La Figure II-10 présente ces diagrammes, avec comme axe de référence la direction de propagation de la lumière, pour les ions N^+ issus de la PID de NO (a), ainsi que pour les photoélectrons émis par PI d'atomes d'hélium (b). Les anisotropies observées traduisent, pour les deux expériences, une émission des particules favorisée le long de l'axe de polarisation linéaire de la lumière incidente, orthogonalement à la direction de propagation ($\chi = 90^\circ$). Les projections de l'histogramme (a) sont également représentées (Figure II-10 (c) et (d)).

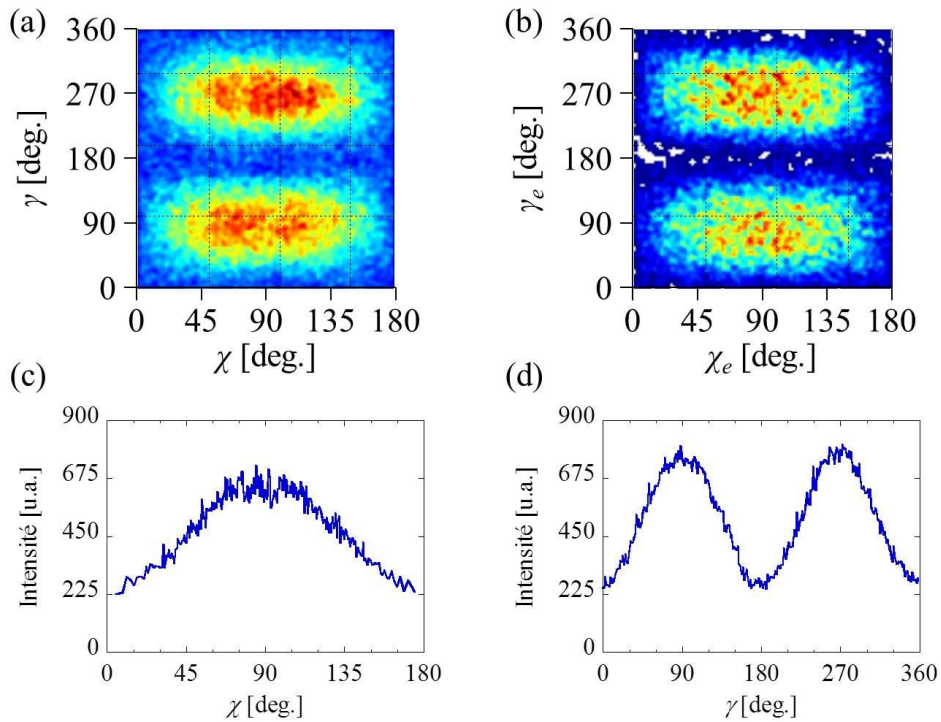


Figure II-10 : Diagrammes bidimensionnels corrélant les angles polaire et azimutal d'émission dans le référentiel du laboratoire : (χ, γ) pour les ions N^+ produits par la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ (a), et (χ_e, γ_e) pour les photoélectrons issus de la PI d'atomes d'hélium (b). Pour ces deux expériences, la lumière incidente est polarisée linéairement. Les distributions en angles polaire χ (c) et azimutal γ (d) sont obtenues par projection du diagramme (a) sur les axes des abscisses et des ordonnées respectivement. Les angles sont repérés par rapport à la direction de propagation du rayonnement.

Nous verrons dans le Chapitre IV que ces diagrammes constituent un des éléments d'une nouvelle méthode de « polarimétrie moléculaire », puisqu'ils permettent d'extraire les paramètres de Stokes s_1 et s_2 relatifs au caractère linéaire de l'état de polarisation du rayonnement incident.

II-4.2 Diagrammes de corrélation des événements mettant en jeu les angles d'émission dans le référentiel moléculaire (θ_e, ϕ_e)

Dans cette partie, nous situons les premières étapes conduisant à l'obtention de la distribution angulaire d'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire (MFPAD) $I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma)$, fonction des angles (χ, γ) définissant l'orientation de la molécule dans le référentiel du laboratoire dans le cadre de l'approximation du recul axial, et des angles polaire θ_e et azimutal ϕ_e qui repèrent la direction d'émission du photoélectron par rapport à la molécule. Le formalisme sur lequel s'appuie la détermination complète des MFPADs dans le cas d'une molécule linéaire est présenté dans le Chapitre III. On se place ici dans le cas d'une lumière incidente avec une polarisation à symétrie cylindrique (linéaire ou circulaire). L'orientation de la molécule est alors décrite par l'angle polaire χ , et la MFPAD est une fonction des trois angles $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$.

Une première démarche pour accéder à la MFPAD peut être de sélectionner les événements coïncidents (A^+, e) associés à une orientation donnée χ_0 de l'axe moléculaire, en opérant un filtre sur l'angle polaire χ des ions fragments centré en χ_0 et de largeur $\Delta\chi$. Le diagramme de corrélation (θ_e, ϕ_e) des événements ainsi sélectionnés représente la MFPAD pour l'orientation choisie χ_0 de la molécule dans le référentiel du laboratoire. Il constitue une cartographie de la partie angulaire de la fonction d'onde électronique [3] et permet, en variant la valeur de χ_0 , de visualiser l'influence de l'orientation de la molécule sur l'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire. Cette méthode présente cependant deux limitations : la statistique partiellement utilisée pour chaque orientation due à la sélection sur l'angle χ d'une part, et la perte de résolution liée à l'orientation de la molécule moyennée sur l'intervalle d'intégration $\Delta\chi$ d'autre part.

Une seconde approche, qui est celle retenue dans la méthode des corrélations vectorielles, consiste à tirer parti de l'expression analytique de la MFPAD $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$, présentée dans le chapitre suivant, et en particulier de sa dépendance azimutale en ϕ_e en mettant en œuvre une analyse de Fourier de la distribution mesurée. Chaque composante de ce développement, appelée harmonique azimutale (HARF ou RFAH pour *Recoil Frame Azimuthal Harmonic* dans le cas général d'une molécule non linéaire) [7], est alors un histogramme bidimensionnel des deux angles polaires χ et θ_e . Cette démarche de décomposition en harmoniques azimutales est générale, et s'applique aussi bien aux processus de PID induits par l'absorption d'un photon, discutés dans cette thèse, qu'aux processus

multiphotoniques. Elle a ainsi été utilisée pour étudier la PID de la molécule NO_2 induite par l'absorption de plusieurs photons [8].

Dans le programme de traitement utilisé dans ce travail pour l'ionisation à un photon [4], on exploite la dépendance azimutale des quatre histogrammes (θ_e, ϕ_e) nommés « F0_90 », « F0_180 », « F60_120 », « F90_180 », obtenus pour quatre sélections larges en χ : 0-90°, 0-180°, 60-120° et 90-180°. Cette analyse conduit à la détermination des fonctions de l'angle polaire d'émission θ_e $F_{LN}(\theta_e)$ [9], qui permettent de tracer les MFPADs pour n'importe quelle orientation choisie de la molécule en utilisant toute la statistique d'une mesure. Elles contiennent toute l'information sur les modules et phases relatives des éléments de matrice dipolaire du processus de PI considéré, et sont introduites dans le chapitre suivant.

II-5 Outils

Un certain nombre d'autres outils logiciels d'analyse des données multidimensionnelles et de simulation, développés sous Matlab, constituent un accompagnement efficace d'analyse des données acquises, permettant d'orienter les mesures pendant les campagnes d'expériences puis d'analyser de façon approfondie et de mettre en forme les résultats des mesures. On citera notamment les programmes qui permettent la gestion directe de tous les codes « stops » enregistrés, pour identifier d'éventuels problèmes dans les conditions d'expérience ou dans l'acquisition, ou encore ceux qui appliquent d'autres types de filtrage d'événements.

Références

- [1] C. Elkharrat, Thèse : Dynamique de Photoionisation et de Photofragmentation de Petites Molécules Non-Linéaires : Du Rayonnement Synchrotron Aux Impulsions Lasers Femtosecondes, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2010.
- [2] O. Jagutzki, V. Mergel, K. Ullmann-Pfleger, L. Spielberger, U. Meyer, R. Doerner, and H. W. Schmidt-Boecking, Proceedings of SPIE, Imaging Spectrometry IV **3438**, 322 (1998).
- [3] A. Lafosse, Thèse : Corrélations Vectorielles Dans La Photoionisation Dissociative de Molécules Diatomiques Induite Par Lumière Polarisée, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2000.
- [4] M. Lebech, Thèse : Vector Correlations in Dissociative Photoionization of Small Polyatomic Molecules, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2003.
- [5] M. Gisselbrecht, A. Huetz, M. Lavollée, T. J. Reddish, and D. P. Seecombe, Rev. Sci. Instrum. **76**, 013105 (2005).
- [6] O. Guyétand, Thèse : Photoionisation Simple et Double à Deux Couleurs D'atomes de Gaz Rares, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2008.
- [7] S. Marggi Poullain, Thèse : Rôle Des états de Rydberg Dans La Dynamique de Photoionisation et de Formation de Paires D'ions (NO^+, O^-) de La Molécule NO_2 : Photoémission Induite Par Rayonnement Synchrotron et Impulsions Lasers Femtosecondes, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2014.
- [8] S. Marggi Poullain, C. Elkharrat, W. B. Li, K. Veyrinas, J. C. Houver, C. Cornaggia, T. N. Rescigno, R. R. Lucchese, and D. Dowek, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **47**, 124024 (2014).
- [9] R. R. Lucchese, A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, M. Lebech, G. Raseev, and D. Dowek, Phys. Rev. A **65**, 020702 (2002).

Chapitre III :

Description angulaire de la photoémission dans le référentiel moléculaire

Chapitre III :

Description angulaire de la photoémission dans le référentiel moléculaire 63

Introduction 65

III-1 Référentiels d'étude 66

III-1.1 Référentiel du laboratoire 66

Référentiel du champ : « *Field Frame* » 67

III-1.2 Référentiel moléculaire 68

III-2 Photoémission dans le référentiel du laboratoire 69

III-2.1 Cas des fragments ioniques 69

III-2.2 Cas des photoélectrons 70

III-3 Photoémission dans le référentiel moléculaire 71

III-3.1 PID induite par une polarisation linéaire ou circulaire 71

III-3.1.A Cas d'une polarisation linéaire 71

III-3.1.B Cas d'une polarisation circulaire 75

III-3.2 PID induite par une polarisation elliptique 78

III-3.3 Décomposition des fonctions F_{LN} en polynômes de Legendre 81

Références 83

Introduction

Ce travail de thèse porte sur les propriétés de la photoémission dans le référentiel moléculaire des processus de photoionisation (PI), induits dans des molécules linéaires par l'absorption d'un photon. Cette observable constitue une sonde très sensible de la dynamique de PI, puisqu'elle permet de remonter aux amplitudes et phases relatives des éléments de matrice dipolaire de la transition considérée [1], et de l'état de polarisation du rayonnement ionisant au travers des paramètres de Stokes encodés dans ses caractéristiques [2]. Pour la mesurer, nous tirons parti des réactions de photoionisation dissociative (PID) pour lesquelles nous détectons en coïncidence l'ion fragment et le photoélectron produits. Pour une molécule linéaire et dans l'approximation du recul axial, la direction de recul de l'ion fragment identifie l'orientation de l'axe moléculaire au moment de la photoabsorption, et l'analyse spatiale de la corrélation vectorielle $(\mathbf{V}_{ion}, \mathbf{V}_e, \hat{\mathbf{e}})$ conduit à la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (MFPAD) $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$, où χ définit l'orientation de la molécule par rapport à l'axe de référence de la lumière et (θ_e, ϕ_e) repèrent la direction d'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire.

Ce diagramme d'émission représente la fonction d'onde électronique dans le continuum d'ionisation. Il est principalement dominé par deux facteurs : la symétrie des états neutres initial (état lié moléculaire) et final (état lié dans le continuum) d'une part, et la dynamique de diffusion du photoélectron par le potentiel de l'ion parent moléculaire d'autre part. La description et l'interprétation des MFPADs s'appuient sur le formalisme général développé en étroite collaboration avec le Prof. R. R. Lucchese (Texas A&M University, Etats-Unis), et dont les étapes principales sont rappelées dans ce chapitre.

Après avoir introduit les référentiels et systèmes de coordonnées nécessaires à la description angulaire d'un processus de PID, nous aborderons les propriétés de la photoémission dans le référentiel du laboratoire, ainsi que le formalisme général décrivant les MFPADs induites par l'excitation monophotonique de molécules linéaires dans le cadre de l'approximation dipolaire en termes des fonctions à une dimension $F_{LN}(\theta_e)$. Les principales notions seront introduites sur les situations où la réaction de PID est induite par de la lumière polarisée linéairement et circulairement, avant de considérer le cas le plus général où le rayonnement incident est polarisé elliptiquement : celui-ci est à la base des applications en polarimétrie présentées dans les Chapitres IV et V.

Finalement, nous présenterons un développement récent de l'analyse qui utilise la décomposition en polynômes de Legendre des fonctions $F_{LN}(\theta_e)$ intervenant dans l'expression de la MFPAD : ce développement est d'un intérêt particulier dans le cas où la photoémission dépend d'un paramètre supplémentaire. Il sera utilisé dans le traitement de réactions où l'ionisation et la dissociation sont couplées, illustré dans le Chapitre VI.

III-1 Référentiels d'étude

Dans cette partie, nous définissons les référentiels du laboratoire et moléculaire ainsi que les systèmes de coordonnées permettant de repérer l'émission des ions et des photoélectrons.

III-1.1 Référentiel du laboratoire

Le référentiel du laboratoire est défini avec l'axe x pris le long du jet supersonique, l'axe y opposé à la direction de propagation de la lumière, et l'axe z orienté parallèlement au champ d'extraction, le long de l'axe du spectromètre.

Dans ce référentiel, les vecteurs vitesse caractérisant l'émission de l'ion fragment, V_{ion} , et du photoélectron, V_e , sont respectivement repérés par les coordonnées sphériques (χ, γ) et (χ_e, γ_e) , où les angles polaires χ et χ_e sont définis par rapport à l'axe de quantification \hat{e} de la lumière. Ce dernier sera orienté le long de l'axe de polarisation pour une lumière polarisée linéairement, et le long de la direction de propagation pour une lumière polarisée circulairement et, plus généralement, elliptiquement. La Figure III-1 présente l'émission d'un ion et d'un électron dans le référentiel du laboratoire, induite par un rayonnement de polarisation linéaire horizontale pour lequel l'axe de quantification \hat{e} est orienté selon l'axe x.

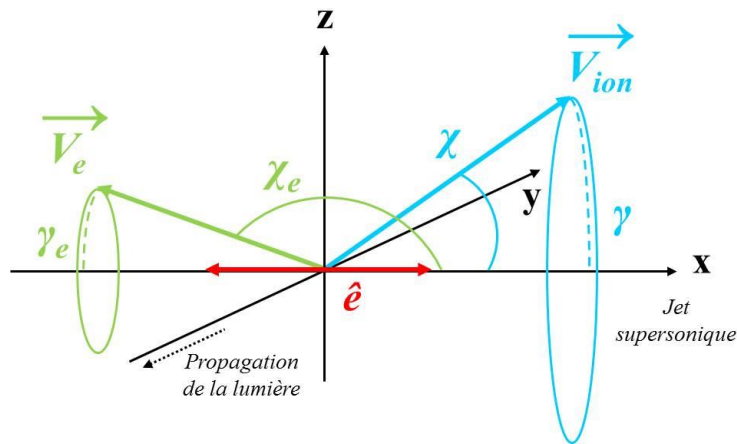


Figure III-1 : Émission d'un ion et d'un électron dans le référentiel du laboratoire induite par une lumière polarisée linéairement selon l'axe x.

Dans ce cas, les angles polaire et azimutal vérifient les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\cos \chi &= \frac{\mathbf{V}_i \cdot \mathbf{x}}{|\mathbf{V}_i|} = \frac{V_x^i}{|\mathbf{V}_i|} \\ \tan \gamma &= \frac{\mathbf{V}_i \cdot \mathbf{z}}{\mathbf{V}_i \cdot \mathbf{y}} = \frac{V_z^i}{V_y^i}\end{aligned}\tag{III.1}$$

où $|\mathbf{V}_{i/e}| = \sqrt{(V_x^{i/e})^2 + (V_y^{i/e})^2 + (V_z^{i/e})^2}$ est la norme du vecteur vitesse.

De même, pour une lumière de polarisation linéaire le long de l'axe du spectromètre, l'axe de quantification $\hat{\mathbf{e}}$ est dirigé le long de l'axe z et les équations deviennent :

$$\begin{aligned}\cos \chi &= \frac{\mathbf{V}_i \cdot \mathbf{z}}{|\mathbf{V}_i|} = \frac{V_z^i}{|\mathbf{V}_i|} \\ \tan \gamma &= \frac{\mathbf{V}_i \cdot \mathbf{y}}{\mathbf{V}_i \cdot \mathbf{x}} = \frac{V_y^i}{V_x^i}\end{aligned}\tag{III.2}$$

Référentiel du champ : « *Field Frame* »

Le « *Field Frame* » est le référentiel attaché au champ électrique, où l'axe z_{FF} est orienté le long de l'axe de propagation de la lumière et (x_{FF}, y_{FF}) définissent le plan de polarisation. Il s'identifie au référentiel du laboratoire défini précédemment par la correspondance des axes suivante : $z_{FF} \rightarrow -y$, $x_{FF} \rightarrow x$ et $y_{FF} \rightarrow z$. Dans ce référentiel, le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ s'écrit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = A_x \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r} + \delta_x) \mathbf{x}_{FF} + A_y \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r} + \delta_y) \mathbf{y}_{FF}\tag{III.3}$$

où les paramètres $A_x, A_y, \delta_x, \delta_y$ définissent les paramètres de Stokes [3] :

$$\begin{aligned}s_0 &= \langle A_x^2 \rangle + \langle A_y^2 \rangle \\ s_1 &= \langle A_x^2 \rangle - \langle A_y^2 \rangle \\ s_2 &= 2 \langle A_x A_y \cos(\delta_y - \delta_x) \rangle \\ s_3 &= 2 \langle A_x A_y \sin(\delta_y - \delta_x) \rangle\end{aligned}\tag{III.4}$$

Ces derniers définissent l'état de polarisation du rayonnement incident : s_0 est l'intensité totale, (s_1, s_2) et s_3 caractérisent les composantes polarisées linéairement et circulairement respectivement. $\sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$ et $s_0 - \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$ représentent les taux de polarisation et de

dépolarisation de la lumière. Dans le Chapitre IV, nous présenterons une nouvelle méthode de « polarimétrie moléculaire », basée sur les propriétés de la photoémission dans le référentiel moléculaire, qui permet leur détermination complète.

III-1.2 Référentiel moléculaire

L'origine du référentiel moléculaire est placée au centre de symétrie de la molécule étudiée. Dans le cas d'une molécule diatomique, et plus généralement linéaire, l'axe z_{MF} est choisi le long de l'axe internucléaire. Dans l'approximation du recul axial, énoncée dans le paragraphe suivant, il correspond à la direction d'émission V_{ion} de l'ion fragment détecté. L'axe x_{MF} , orthogonal à z_{MF} , est choisi dans le plan défini par l'axe z_{MF} et l'axe de quantification \hat{e} de la lumière (par rapport auquel V_{ion} est repéré par l'angle χ) : $\mathbf{x}_{MF} = \hat{e} - (\hat{e} \cdot \mathbf{z}_{MF}) \mathbf{z}_{MF}$. Enfin, l'axe y_{MF} est défini par le produit vectoriel $\mathbf{y}_{MF} = \mathbf{z}_{MF} \wedge \mathbf{x}_{MF}$ de sorte que le repère soit direct. L'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire est caractérisée par les coordonnées sphériques (θ_e, ϕ_e) , où θ_e désigne l'angle polaire entre les vecteurs V_{ion} et V_e , et l'origine de l'angle azimutal ϕ_e est choisie par rapport à l'axe x_{MF} . Ces deux angles vérifient les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \cos \theta_e &= \frac{\mathbf{V}_e \cdot \mathbf{z}_{MF}}{|\mathbf{V}_e|} \\ \tan \phi_e &= \frac{\mathbf{V}_e \cdot \mathbf{y}_{MF}}{\mathbf{V}_e \cdot \mathbf{x}_{MF}} \end{aligned} \quad (III.5)$$

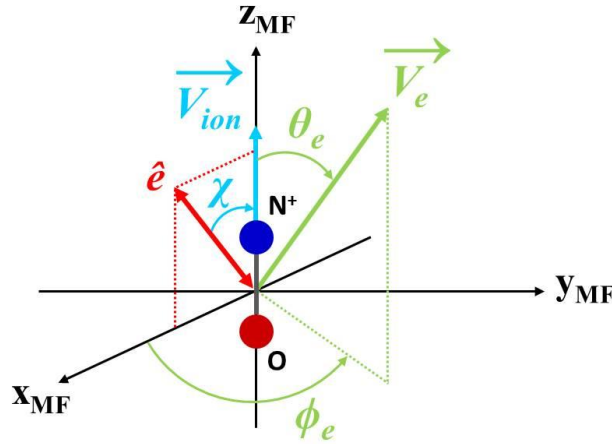


Figure III-2 : Définition des coordonnées sphériques (θ_e, ϕ_e) repérant l'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire.

III-2 Photoémission dans le référentiel du laboratoire

Pour une lumière polarisée linéairement, les distributions angulaires des ions fragments et des photoélectrons, dans le référentiel du laboratoire, émis à partir d'une assemblée de molécules orientées aléatoirement dans l'espace s'écrivent [4] :

$$I(\chi) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\chi) = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi} (1 + \beta_{i/e} P_2(\cos \chi)) \quad (\text{III.6})$$

où l'angle polaire χ (χ_e) repère la direction d'émission du fragment ionique (photoélectron) par rapport à l'axe de polarisation du rayonnement, σ_{tot} est la section efficace totale de photoabsorption et β_i (β_e) le paramètre d'asymétrie des ions (photoélectrons) caractéristique du processus considéré. $P_2(\cos \chi) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \chi - 1)$ est le polynôme de Legendre d'ordre 2.

Dans le cas d'une lumière polarisée circulairement, l'axe de référence pour la définition des angles χ et χ_e devient l'axe de propagation de la lumière et les distributions angulaires se réécrivent [4] :

$$I(\chi) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\chi) = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi} \left(1 - \frac{\beta_{i/e}}{2} P_2(\cos \chi) \right) \quad (\text{III.7})$$

III-2.1 Cas des fragments ioniques

L'approximation du recul axial consiste à supposer que la dissociation suivant l'ionisation se produit dans un temps caractéristique court devant la période de rotation de la molécule excitée et que celle-ci ne se plie ni avant ni pendant la dissociation. Les processus de PID étudiés dans ce travail de thèse vérifient cette approximation. Ainsi, pour une molécule linéaire, le vecteur vitesse initial du fragment ionique est une signature de l'orientation de la molécule au moment de la photoabsorption, et la distribution angulaire des photofragments reproduit la distribution d'orientation des molécules interagissant avec la lumière polarisée linéairement.

Cette distribution angulaire des photoions par rapport à la polarisation de la lumière dépend de la symétrie de l'état lié initial et de l'état neutre final dans le continuum d'ionisation associés au processus étudié. Elle est caractérisée par le paramètre d'asymétrie β_i dont la valeur est comprise entre -1 et 2 :

- $\beta_i = 2$: la transition est purement parallèle et caractérisée par la règle de sélection $\Delta\Lambda = 0$ ($\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Pi \rightarrow \Pi$). La distribution est anisotrope : $I(\chi) \propto \cos^2 \chi$.

- $\beta_i = -1$: la transition est purement perpendiculaire et caractérisée par la règle de sélection $\Delta\Lambda = \pm 1$ ($\Sigma \rightarrow \Pi$, $\Pi \rightarrow \Sigma$, Δ). La distribution est anisotrope : $I(\chi) \propto \sin^2 \chi$.
- $\beta_i = 0$: la distribution est isotrope et résulte d'une contribution semblable des transitions parallèle et perpendiculaire.

Un paramètre d'asymétrie positif, respectivement négatif, traduit une transition à dominance parallèle, respectivement perpendiculaire. Dans le cas d'un processus de PID pour lequel l'approximation du recul axial n'est pas valide, la dynamique nucléaire se produisant avant la dissociation entraîne une perte d'anisotropie et donc une atténuation du paramètre β_i mesuré.

La Figure III-3 (a) présente la distribution des vecteurs vitesse, dans le plan de polarisation, des ions N^+ issus de la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ ($h\nu = 23.65$ eV), induite par une lumière polarisée linéairement le long de l'axe z. L'axe de polarisation est schématisé par une flèche rouge. La distribution en angle polaire χ correspondante, où χ est l'angle entre le vecteur vitesse de l'ion et l'axe de polarisation du rayonnement, est représentée sur la Figure III-3 (b). Elles nous indiquent que les ions sont préférentiellement émis le long de l'axe de polarisation de la lumière ($\chi = 0^\circ, 180^\circ$). Le fit de la distribution (b) par l'équation (III.6) conduit à un paramètre d'asymétrie $\beta_i \approx 1$.

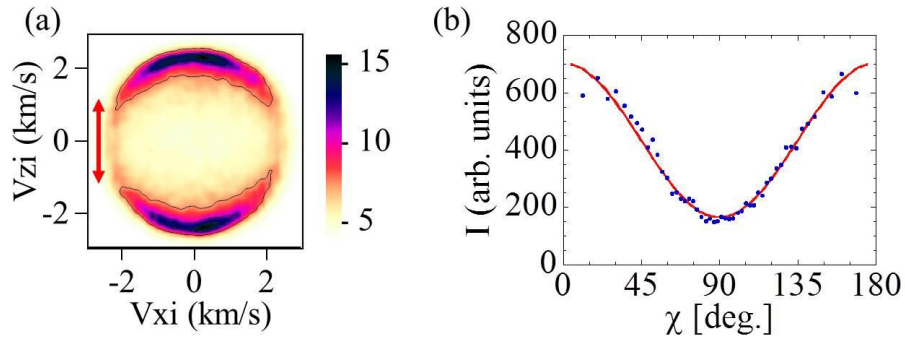


Figure III-3 : Diagramme bidimensionnel (V_{xi} , V_{zi}) représentant la distribution de vitesse, dans le plan de polarisation, des ions N^+ issus de la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ induite par une lumière polarisée linéairement ($h\nu = 23.65$ eV). L'axe de la polarisation est représenté par la flèche rouge (a). Distribution en angle polaire correspondante, où l'angle χ repère la direction du vecteur vitesse de l'ion par rapport à l'axe de polarisation de la lumière (b).

III-2.2 Cas des photoélectrons

Pour un processus de PI donné, la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire résulte à la fois de l'orientation des molécules par rapport à la polarisation de la lumière, et de l'émission des photoélectrons dans le référentiel moléculaire. Elle est caractérisée par le paramètre d'asymétrie β_e compris entre -1 et 2. La Figure III-4

présente le diagramme bidimensionnel des vitesses (V_{xe} , V_{ye}) et la distribution associée en angle polaire χ_e des photoélectrons émis par PI de la molécule O_2 vers l'état $B^2\Sigma_g^-$.

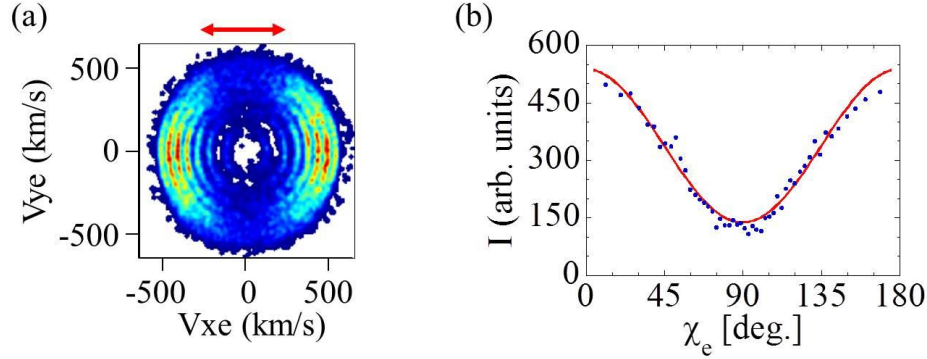


Figure III-4 : Diagramme bidimensionnel (V_{xe} , V_{ye}) représentant la distribution de vitesse des photoélectrons émis par la PI de O_2 vers l'état $B^2\Sigma_g^-$, induite par une lumière polarisée linéairement ($h\nu = 21.15$ eV). L'axe de la polarisation est représenté par la flèche rouge (a). Distribution en angle polaire correspondante, où l'angle χ_e repère la direction du vecteur vitesse du photoélectron par rapport à l'axe de polarisation de la lumière (b).

L'émission des photoélectrons est favorisée le long de l'axe de la polarisation linéaire de la lumière, et caractérisée par un paramètre d'asymétrie $\beta_e \approx 1$.

III-3 Photoémission dans le référentiel moléculaire

Nous abordons maintenant la description de la photoémission dans le référentiel moléculaire par le biais des fonctions de l'angle polaire d'émission θ_e $F_{LN}(\theta_e)$.

III-3.1 PID induite par une polarisation linéaire ou circulaire

III-3.1.A Cas d'une polarisation linéaire

Pour une réaction de PI d'une molécule linéaire induite par une lumière polarisée linéairement, l'expression de la photoémission dans le référentiel moléculaire s'écrit sous la forme simple suivante [5,6] :

$$I(\theta_e, \phi_e, \chi) = F_{00}(\theta_e) + F_{20}(\theta_e)P_2^0(\cos \chi) + F_{21}(\theta_e)P_2^1(\cos \chi)\cos(\phi_e) + F_{22}(\theta_e)P_2^2(\cos \chi)\cos(2\phi_e) \quad (\text{III.8})$$

où l'angle χ et les coordonnées (θ_e, ϕ_e) repèrent respectivement l'orientation de l'axe moléculaire *par rapport à l'axe de polarisation de la lumière* et la direction d'émission du

photoélectron dans le référentiel moléculaire. $P_L^N(\cos \chi)$ désigne les polynômes de Legendre associés dont l'expression analytique est donnée dans le Tableau III-1.

Polynômes de Legendre associés $P_L^N(\cos \chi)$
$P_0^0(\cos \chi) = 1$
$P_2^0(\cos \chi) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \chi - 1)$
$P_2^1(\cos \chi) = 3\sin \chi \cos \chi$
$P_2^2(\cos \chi) = 3\sin^2 \chi$
$P_1^1(\cos \chi) = \sin \chi$

Tableau III-1 : Définition des polynômes de Legendre associés intervenant dans l'expression des MFPADs. Dans cette définition, la phase de Condon-Shortley, $(-1)^N$, est omise.

Toute l'information dynamique du processus de PI étudié est contenue dans les fonctions monodimensionnelles $F_L^N(\theta_e)$, également notées par la suite $F_{LN}(\theta_e)$, qui peuvent être développées en ondes partielles [5] :

$$F_L^N(\theta_e) = \sum_{L'}^{2l_{\max}} C_{L'LN} P_{L'}^N(\cos \theta_e) \quad (\text{III.9})$$

où l_{\max} désigne le moment angulaire maximal du photoélectron considéré. Les coefficients $C_{L'LN}$ s'expriment en fonction des modules et phases relatives des éléments de matrice dipolaire, couplant l'état neutre initial à l'état final dans le continuum d'ionisation [5,6].

L'extraction de ces fonctions $F_L^N(\theta_e)$ repose sur la dépendance azimutale en ϕ_e de la MFPAD $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$ mesurée. Comme mentionné dans la partie II-4.2, le programme de traitement utilisé dans cette thèse exploite quatre histogrammes (θ_e, ϕ_e) , notés ci-après $I_{a-b}(\theta_e, \phi_e)$, obtenus pour des sélections larges [a-b] en angle polaire χ . Celles-ci sont définies par la relation suivante :

$$I_{a-b}(\theta_e, \phi_e) = \int_a^b I(\theta_e, \phi_e, \chi) \sin \chi d\chi \quad (\text{III.10})$$

Considérons maintenant les combinaisons linéaires suivantes :

$$\begin{aligned} I_{0-180}(\theta_e, \phi_e) &= 2F_{00}(\theta_e) + 4F_{22}(\theta_e) \cos(2\phi_e) \\ I_{0-90}(\theta_e, \phi_e) - I_{90-180}(\theta_e, \phi_e) &= 2F_{21}(\theta_e) \cos(\phi_e) \\ I_{0-180}(\theta_e, \phi_e) - 2I_{60-120}(\theta_e, \phi_e) &= 0.75F_{20}(\theta_e) - 1.5F_{22}(\theta_e) \cos(2\phi_e) \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Par une analyse de Fourier des relations (III.11), nous déduisons les quatre fonctions F_{00} , F_{20} , F_{21} et F_{22} . F_{00} et F_{20} caractérisent la composante indépendante de la dépendance azimutale des distributions angulaires associées aux transitions parallèle ($F_{00} + F_{20}$) et perpendiculaire ($F_{00} - 1/2 F_{20}$). Le paramètre d'asymétrie β_i introduit au paragraphe III-2.1 est donné par la relation :

$$\beta_i = \frac{\int_0^\pi F_{20}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e}{\int_0^\pi F_{00}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e} \quad (\text{III.12})$$

La dépendance azimutale en $\cos(2\phi_e)$ de la MFPAD pour une transition perpendiculaire, dominée par la fonction F_{22} , renseigne sur la symétrie des états initial et final mis en jeu ($\Sigma^{+/-} \rightarrow \Sigma^{+/-}$, $\Sigma^{+/-} \rightarrow \Sigma^{-/+}$) [5,6]. La fonction F_{21} donne accès au module de la phase relative entre les moments dipolaires des transitions parallèle et perpendiculaire. Sa détermination requiert la mesure d'une MFPAD pour une molécule dont l'orientation n'est ni parallèle ni perpendiculaire à l'axe de polarisation de la lumière.

Une fois ces fonctions connues, nous pouvons tracer les diagrammes d'émission 3D des photoélectrons dans le référentiel moléculaire, $I_\chi(\theta_e, \phi_e)$, pour n'importe quelle orientation χ de la molécule par rapport l'axe de polarisation de la lumière (Eq. (III.8)).

A titre d'illustration, nous considérons ici le processus de PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ , induit à $h\nu = 23.65$ eV par une lumière polarisée linéairement. Cette réaction, étudiée en détail par l'équipe [7–9] à cette énergie, joue un rôle particulier dans la démonstration de la méthode de polarimétrie moléculaire et a servi de référence à plusieurs reprises dans ce travail. L'étude de sa dynamique de photoionisation a été étendue dans une gamme d'énergie d'excitation couvrant le domaine VUV jusqu'à 32.5 eV. La Figure III-5 présente les fonctions $F_L^N(\theta_e)$ mesurées (points bleus) et calculées (courbe rouge). La théorie est basée sur la méthode *multichannel Schwinger configuration interaction* (MCSCI), et inclut 17 états de NO^+ . La courbe bleue est un fit en polynômes de Legendre des points expérimentaux selon l'équation (III.9).

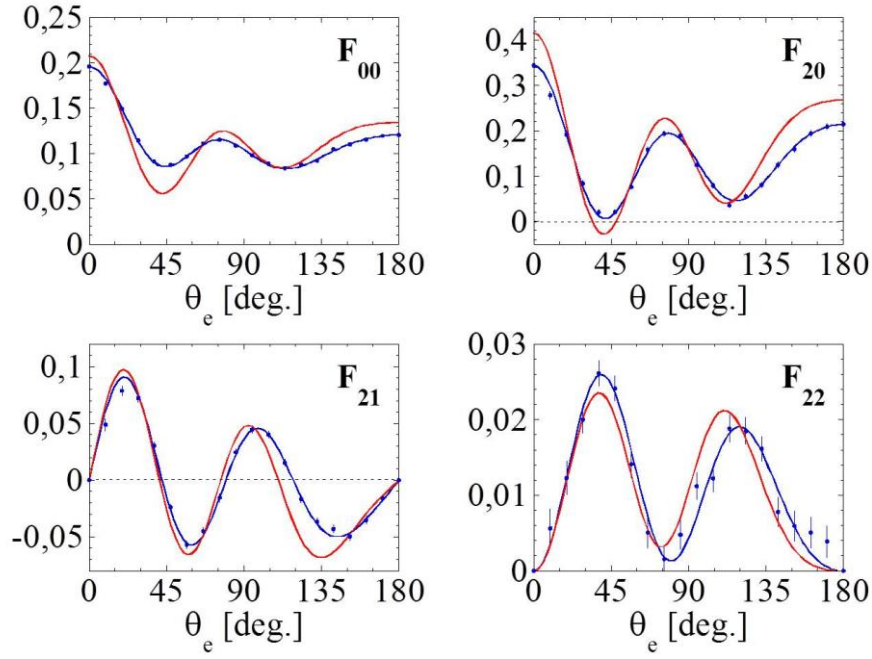


Figure III-5 : Fonctions $F_{LN}(\theta_e)$ expérimentales (points bleus) et théoriques (trait plein rouge) (en Mb). Le trait plein bleu est un fit en polynômes de Legendre [5]. L'expérience est normée sur la théorie de sorte que les sections efficaces totales de photoionisation soient égales.

La Figure III-6 présente les MFPADs correspondantes pour des orientations de la molécule NO parallèle ($\chi = 0^\circ$), perpendiculaire ($\chi = 90^\circ$) et à 45° ($\chi = 45^\circ$) de l'axe de polarisation du rayonnement polarisé linéairement. Les deux premières situations décrivent respectivement les transitions parallèle et perpendiculaire de PI, tandis que la dernière correspond à une superposition cohérente de ces deux amplitudes.

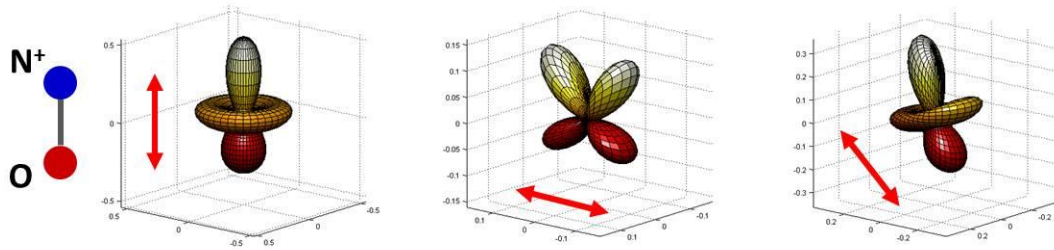


Figure III-6 : MFPADs mesurées pour la PID de la molécule NO : parallèle ($\chi = 0^\circ$), perpendiculaire ($\chi = 90^\circ$) et à 45° ($\chi = 45^\circ$) de l'axe de polarisation de la lumière ($h\nu = 23.65$ eV). Dans ces diagrammes d'émission, l'axe moléculaire est vertical et l'ion N^+ est émis vers le haut. Les flèches rouges indiquent la direction de l'axe de polarisation du rayonnement incident.

Les expressions analytiques des MFPADs pour ces trois orientations se déduisent de la relation générale (III.8) en substituant la valeur adéquate de l'angle χ :

$$\begin{aligned} I_{\chi=0^\circ}(\theta_e) &= F_{00}(\theta_e) + F_{20}(\theta_e) \\ I_{\chi=90^\circ}(\theta_e, \phi_e) &= F_{00}(\theta_e) - 0.5F_{20}(\theta_e) + 3F_{22}(\theta_e) \cos(2\phi_e) \\ I_{\chi=45^\circ}(\theta_e, \phi_e) &= F_{00}(\theta_e) + 0.25F_{20}(\theta_e) + 1.5F_{21}(\theta_e) \cos(\phi_e) + 1.5F_{22}(\theta_e) \cos(2\phi_e) \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

La symétrie cylindrique, présente seulement dans la MFPAD associée à la transition parallèle, reflète la symétrie du système global « lumière-molécule » possible uniquement dans le cas où la polarisation et l'axe moléculaire sont parallèles. Pour toute autre orientation de la molécule, cette symétrie est brisée et les MFPADs présentent une dépendance azimutale (cf. Eq. (III.13) pour $\chi = 45^\circ, 90^\circ$).

Pour l'exemple choisi de la PID de NO, les transitions parallèle et perpendiculaire sont dominées par des ondes partielles dans le continuum $d\sigma$ et $d\pi$ respectivement. Pour toute autre orientation de la molécule, les amplitudes parallèle et perpendiculaire sont excitées de manière cohérente conduisant à une MFPAD plus complexe, comme celle représentée sur la Figure III-6 pour $\chi = 45^\circ$.

III-3.1.B Cas d'une polarisation circulaire

Pour une lumière polarisée circulairement, la section efficace différentielle de PI s'écrit [9] :

$$\begin{aligned} I_{h=\pm 1}(\theta_e, \phi_e, \chi) &= F_{00}(\theta_e) - \frac{1}{2}F_{20}(\theta_e)P_2^0(\cos \chi) \\ &\quad - \frac{1}{2}F_{21}(\theta_e)P_2^1(\cos \chi)\cos(\phi_e) - \frac{1}{2}F_{22}(\theta_e)P_2^2(\cos \chi)\cos(2\phi_e) \\ &\quad \pm F_{11}(\theta_e)P_1^1(\cos \chi)\sin(\phi_e) \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

où maintenant l'angle χ repère l'orientation de l'axe moléculaire *par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident*. Le signe « \pm » rend compte de l'hélicité, et donc du sens de rotation du champ électrique, de la lumière incidente : $h = +1$ ($h = -1$) pour une polarisation circulaire gauche (droite).

La description des MFPADs induites par une lumière polarisée circulairement fait intervenir une fonction supplémentaire, F_{11} , qui donne accès au signe de la phase relative entre les moments dipolaires des transitions parallèle et perpendiculaire (le module de cette phase est déduit de la mesure de F_{21}). F_{11} caractérise ainsi le dichroïsme circulaire dans les distributions angulaires (CDAD) de molécules achirales orientées dans l'espace. Ce dichroïsme observé dans les MFPADs traduit la différence de réponse d'une molécule, dans sa photoémission, selon qu'elle est excitée par une lumière polarisée circulairement gauche ou

droite. Il trouve son origine dans la chiralité spatiale du système global « molécule-lumière » induite par l'existence de trois axes non coplanaires, à savoir (cf. Figure III-2) : l'axe de propagation de la lumière (\hat{e}), l'axe moléculaire (dédié de V_{ion}) et la direction d'émission du photoélectron (V_e).

La Figure III-7 (a-d) présente les MFPADs mesurées pour la réaction de PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ induite par une lumière polarisée circulairement, pour différentes orientations χ de l'axe moléculaire par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident. Le CDAD est défini par l'asymétrie gauche-droite de la photoémission dans le plan de polarisation, plan perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière, mise en évidence par les coupes des MFPADs (e-h). La géométrie la plus favorable pour son observation correspond à une orientation de l'axe moléculaire perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière ($\chi = 90^\circ$), comme le montrent les Figures (a) et (e). Le contraste de cette asymétrie s'estompe au fur et à mesure que l'angle χ diminue, jusqu'à une disparition complète du dichroïsme pour $\chi = 0^\circ$, géométrie pour laquelle les trois axes (\hat{e} , V_{ion} , V_e) sont coplanaires ((d) et (h)).

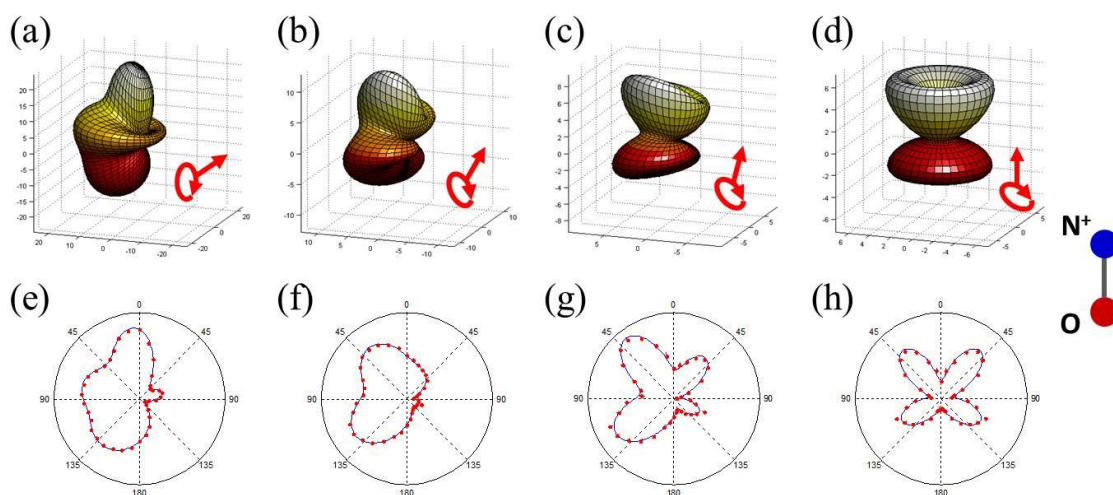


Figure III-7 : MFPADs mesurées pour la PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$, induite à $h\nu = 23.65$ eV par une lumière polarisée circulairement gauche ($h = +1$), pour différentes orientations de l'axe moléculaire par rapport à la direction de propagation de la lumière : $\chi = 90^\circ$ (a), $\chi = 30^\circ$ (b), $\chi = 15^\circ$ (c) et $\chi = 0^\circ$ (d). L'axe moléculaire est vertical et l'ion N^+ est émis vers le haut. Les coupes des MFPADs dans le plan de polarisation, mettant en évidence l'asymétrie gauche-droite dans la photoémission, sont également représentées (e-h).

Dans l'exemple choisi, l'émission du photoélectron est favorisée dans la moitié gauche des coupes ci-dessus, soit dans le demi-plan $\phi_e = 90^\circ$ (cf. Figure III-2), quelle que soit la valeur de l'angle polaire θ_e . Cette propriété de la photoémission est caractérisée par l'amplitude et le signe de la fonction $F_{11}(\theta_e)$, strictement positif sur tout l'intervalle $[0-180^\circ]$ comme le montre la Figure III-8. Il est également commode d'introduire le paramètre sans dimension

$CDAD(\theta_e)$, compris entre -1 et 1, qui caractérise, pour une molécule perpendiculaire à l'axe de propagation du rayonnement ($\chi = 90^\circ$), la variation de photoémission dans le demi-plan $\phi_e = 90^\circ$ quand la lumière change d'une polarisation circulaire gauche ($h = +1$) à circulaire droite ($h = -1$) [10] :

$$CDAD_{\chi=90^\circ, \phi_e=90^\circ}(\theta_e) = \frac{I_{+1} - I_{-1}}{I_{+1} + I_{-1}} = \frac{2F_{11}(\theta_e)}{2F_{00}(\theta_e) + \frac{1}{2}F_{20}(\theta_e) + 3F_{22}(\theta_e)} \quad (\text{III.15})$$

Cette équation met en évidence que le dichroïsme circulaire est proportionnel à la fonction $F_{11}(\theta_e)$. Expérimentalement, nous déduisons ce paramètre $CDAD(\theta_e)$ à partir d'une définition équivalente, en considérant l'asymétrie gauche-droite induite par une polarisation circulaire gauche entre les deux demi-plans $\phi_e = 90^\circ$ et $\phi_e = 270^\circ$:

$$CDAD_{\chi=90^\circ, h=+1}(\theta_e) = \frac{I_{90} - I_{270}}{I_{90} + I_{270}} \quad (\text{III.16})$$

La Figure III-8 présente la fonction $F_{11}(\theta_e)$ et le paramètre $CDAD(\theta_e)$ mesurés et calculés pour le processus de PID de NO discuté.

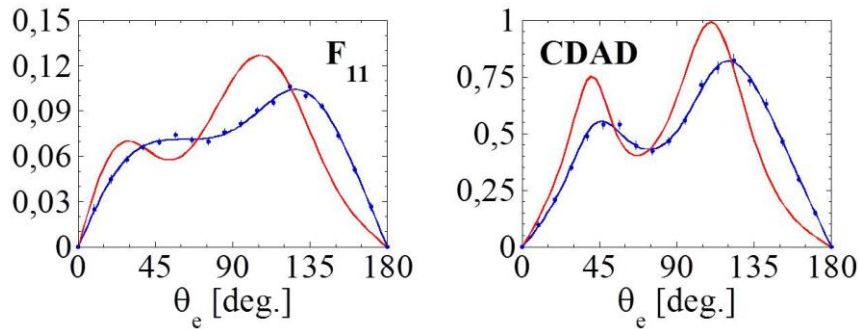


Figure III-8 : Fonction $F_{11}(\theta_e)$ (en Mb) caractérisant le processus de PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ induit par une lumière polarisée circulairement gauche ($h = +1$), et le paramètre adimensionné $CDAD(\theta_e)$ correspondant. L'expérience (points bleus) est normée sur la théorie (trait plein rouge) de sorte que les sections efficaces totales de photoionisation soient égales. Le trait plein bleu est un fit en polynômes de Legendre [5].

L'analyse de Fourier de l'expression (III.14) permet d'extraire les fonctions F_{00} , F_{20} , F_{21} , F_{22} et F_{11} et donc de tracer les MFPADs pour n'importe quelle orientation χ de la molécule par rapport à l'axe de propagation de la lumière. Ces fonctions $F_L^N(\theta_e)$ sont caractéristiques du processus de PI étudié et indépendantes de la polarisation de la lumière incidente. Ainsi, puisque les fonctions F_{00} , F_{20} , F_{21} et F_{22} sont déterminées, nous pouvons également déduire les MFPADs qui seraient induites par une lumière polarisée linéairement pour n'importe quelle orientation χ de la molécule par rapport à son axe de polarisation

(Eq. (III.8)). Une mesure unique en polarisation circulaire droite ou gauche est donc complète puisqu'elle permet d'une part de sonder le dichroïsme circulaire d'un processus donné, et d'autre part de déduire les diagrammes d'émission dans le référentiel moléculaire induits par une polarisation linéaire. Cette propriété a été utilisée dans les études de photoionisation résonante des molécules H_2 , D_2 et HD présentées dans le Chapitre VI.

III-3.2 PID induite par une polarisation elliptique

Pour des polarisations linéaire ou circulaire de la lumière, le champ électrique est à symétrie cylindrique autour de l'axe de polarisation ou de propagation respectivement. Ainsi, seul l'angle polaire χ est nécessaire pour définir l'orientation de la molécule puisque les situations physiques correspondant à chaque angle azimutal sont équivalentes. Dans le cas le plus général d'un rayonnement polarisé elliptiquement, cette symétrie cylindrique autour de l'axe de propagation n'existe plus et il est alors nécessaire d'introduire un angle azimutal, noté γ , pour décrire l'orientation de la molécule et donc la situation physique considérée. La photoémission dans le référentiel moléculaire induite par une lumière polarisée elliptiquement est donc fonction de quatre angles selon l'expression générale [9,11] :

$$\begin{aligned}
 I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma) = & F_{00}(\theta_e) + F_{20}(\theta_e) \left[-\frac{1}{2} P_2^0(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_0^+(\chi) \right] \\
 & + F_{21}(\theta_e) \left\{ \left[-\frac{1}{2} P_2^1(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_1^+(\chi) \right] \cos(\phi_e) + t_2(\gamma) Q_1^-(\chi) \sin(\phi_e) \right\} \\
 & + F_{22}(\theta_e) \left\{ \left[-\frac{1}{2} P_2^2(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_2^+(\chi) \right] \cos(2\phi_e) + t_2(\gamma) Q_2^-(\chi) \sin(2\phi_e) \right\} \\
 & - s_3 F_{11}(\theta_e) P_1^1(\cos \chi) \sin(\phi_e)
 \end{aligned} \tag{III.17}$$

$$\text{avec } t_1(\gamma) = s_1 \cos(2\gamma) - s_2 \sin(2\gamma)$$

$$t_2(\gamma) = s_1 \sin(2\gamma) + s_2 \cos(2\gamma)$$

$$Q_N^\pm(\chi) = \frac{3}{(2-N)!} \left\{ (-1)^N [\cos(\chi/2)]^{2+N} [\sin(\chi/2)]^{2-N} \pm [\cos(\chi/2)]^{2-N} [\sin(\chi/2)]^{2+N} \right\}$$

où (χ, γ) sont les angles d'Euler qui permettent d'aller du référentiel moléculaire au référentiel du champ électrique, et (θ_e, ϕ_e) définissent la direction d'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire.

L'intégration de cette équation sur l'angle azimutal γ de l'ion fragment conduit à la distribution $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$, Eq. (III.18), formellement identique à celle décrivant une MFPAD induite par une lumière polarisée circulairement, Eq. (III.14), à l'exception du terme de dichroïsme circulaire en F_{11} qui est maintenant pondéré par le paramètre de Stokes s_3 .

$$\begin{aligned}
I(\theta_e, \phi_e, \chi) = & F_{00}(\theta_e) - \frac{1}{2} F_{20}(\theta_e) P_2^0(\cos \chi) \\
& - \frac{1}{2} F_{21}(\theta_e) P_2^1(\cos \chi) \cos(\phi_e) - \frac{1}{2} F_{22}(\theta_e) P_2^2(\cos \chi) \cos(2\phi_e) \\
& - s_3 F_{11}(\theta_e) P_1^1(\cos \chi) \sin(\phi_e)
\end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

L'analyse de Fourier de l'expression ci-dessus permet d'extraire les fonctions F_{00} , F_{20} , F_{21} , F_{22} et le produit $s_3 F_{11}$, et ce quelles que soient les valeurs des paramètres s_1 et s_2 . Autrement dit, la détermination des fonctions $F_{LN}(\theta_e)$ est indépendante de l'état de polarisation de la lumière incidente, sauf pour la fonction F_{11} qui requiert un paramètre s_3 non nul. Comme dans le cas d'une polarisation circulaire incidente, paragraphe III-3.1.B, il est possible de déduire de cette analyse les MFPADs induites par une polarisation linéaire.

Nous définissons ici la MFPAD « réduite » par l'équation (III.18), qui correspond à une moyenne sur l'angle azimutal γ de la MFPAD induite par une polarisation elliptique. Cette MFPAD réduite sera utilisée dans la méthode de polarimétrie moléculaire puisqu'elle agit comme une détection synchrone de la composante polarisée circulairement de la lumière : l'asymétrie dans la photoémission, due au dichroïsme circulaire d'un processus donné, sera modulée par le paramètre s_3 du rayonnement incident. La Figure III-9 illustre ce point sur l'exemple de la PID de NO induite vers l'état $c^3\Pi$ pour différents taux de polarisation circulaire s_3 du rayonnement : le dichroïsme circulaire, caractérisé par l'asymétrie gauche-droite de la photoémission dans le plan de polarisation et nettement visible pour $s_3 = -1$ ((a) et (e)), s'estompe progressivement à mesure que l'amplitude de s_3 diminue jusqu'à disparaître pour $s_3 = 0$ ((d) et (h)).

Revenons maintenant à l'expression générale (III.17), dans laquelle la présence des paramètres de Stokes (s_1 , s_2 , s_3), où (s_1 , s_2) et s_3 caractérisent respectivement les composantes linéaire et circulaire de la polarisation du rayonnement, est à la base de la méthode de polarimétrie moléculaire développée dans le chapitre suivant. Brièvement, l'intégration de cette équation sur les coordonnées du photoélectron conduit à la distribution angulaire des ions fragments dans le référentiel du laboratoire :

$$I(\chi, \gamma) = C \left(1 + \beta_i \left[-\frac{1}{2} P_2^0(\cos \chi) + \frac{1}{4} (s_1 \cos 2\gamma - s_2 \sin 2\gamma) P_2^2(\cos \chi) \right] \right) \quad (\text{III.19})$$

où $C = \int_0^\pi F_{00}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e$ est la section efficace totale de photoionisation, et β_i le paramètre d'asymétrie des ions fragments défini par $\beta_i = \int_0^\pi F_{20}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e / \int_0^\pi F_{00}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e$.

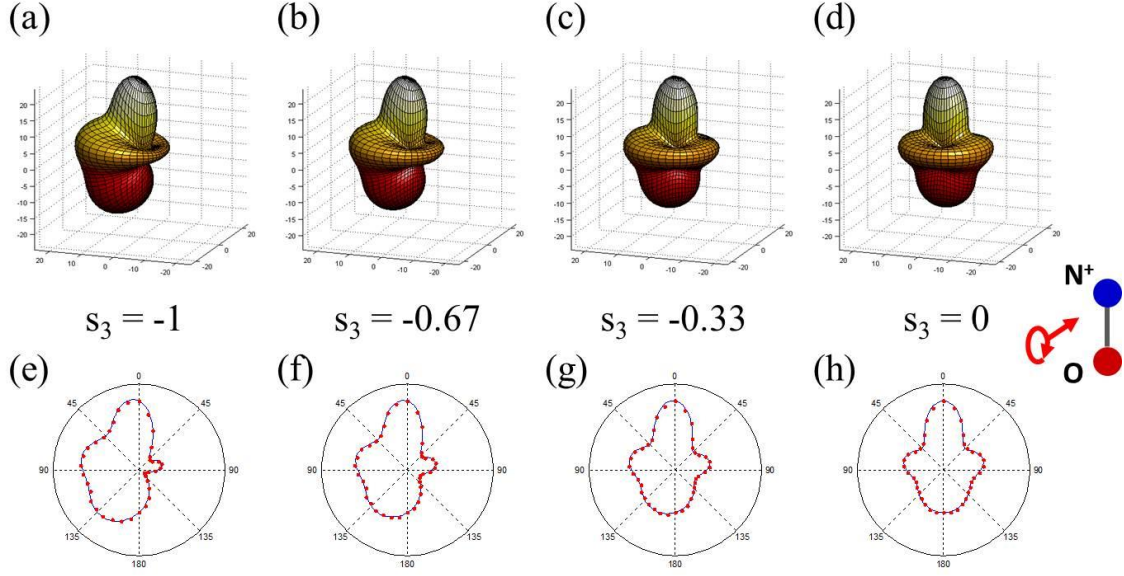


Figure III-9 : MFPADs réduites mesurées pour la PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$, induite à $h\nu = 23.65$ eV pour différentes valeurs du paramètre s_3 caractérisant le taux de polarisation circulaire du rayonnement incident : $s_3 = -1$ correspondant à une polarisation purement circulaire gauche (a), $s_3 = -0.67$ (b), $s_3 = -0.33$ (c) et $s_3 = 0$ correspondant à une polarisation linéaire (d). L'axe moléculaire est vertical, perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière, et l'ion N^+ est émis vers le haut. Les coupes des MFPADs dans le plan de polarisation, mettant en évidence l'asymétrie gauche-droite traduisant le dichroïsme circulaire dans la photoémission, sont également représentées (e-h).

Les intégrations supplémentaires sur les angles γ et χ mènent aux distributions monodimensionnelles $I(\chi)$ et $I(\gamma)$, Eq. (III.20), dont l'analyse de Fourier permet d'extraire le paramètre d'asymétrie β_i d'une part, et les paramètres de Stokes s_1 et s_2 d'autre part.

$$I(\chi) = C \left(1 - \frac{\beta_i}{2} P_2^0 \cos \chi \right) \quad (III.20)$$

$$I(\gamma) = C \left(1 + \frac{\beta_i}{2} (s_1 \cos 2\gamma - s_2 \sin 2\gamma) \right)$$

Enfin, le paramètre s_3 est déduit du produit $s_3 F_{11}$ (Figure III-10 (a)). Sa détermination requiert la connaissance, expérimentale ou théorique, de la fonction F_{11} du processus de PID considéré.

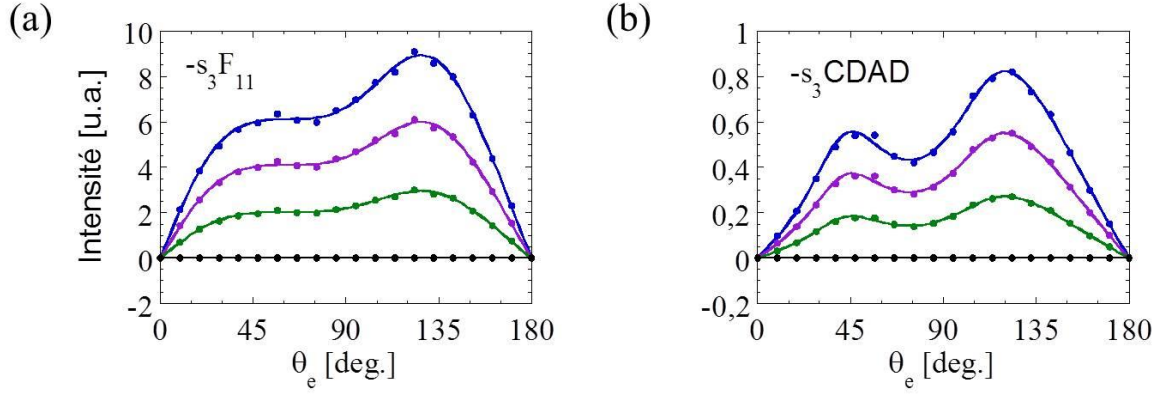


Figure III-10 : Produits $-s_3 F_{11}(\theta_e)$ (a) et $-s_3 CDAD(\theta_e)$ (b) caractérisant le processus de PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ : $s_3 = -0.67$ (violet), $s_3 = -0.33$ (vert) et $s_3 = 0$ (noir), et F_{11} et CDAD de référence mesurés pour $s_3 = -1$ (bleu). Les traits pleins correspondent à des fits en polynômes de Legendre des points expérimentaux [5].

De même, en tenant compte de la pondération de la fonction F_{11} par le paramètre s_3 dans la définition du CDAD, Eq. (III.15), il vient que la quantité mesurée est $-s_3 CDAD$ (Figure III-10 (b)).

III-3.3 Décomposition des fonctions F_{LN} en polynômes de Legendre

Dans ce paragraphe, nous discutons le cas où l'ionisation et la dissociation sont couplées, situation rencontrée dans les molécules H_2 , D_2 et HD lorsque les réactions de PID sont induites à résonance avec des états doublement excités autoionisants (cf. Chapitre VI). Rappelons comment s'écrit la conservation de l'énergie pour la réaction de PID de la molécule H_2 : $H_2 + h\nu \rightarrow H^+ + H + e$.

$$h\nu - E_D = E_{H^+} + E_H + E_e = KER + E_e \quad (III.21)$$

où E_D est la limite de dissociation peuplée, et le KER (en anglais *Kinetic Energy Release*) est l'énergie cinétique emportée par les fragments H^+ et H .

L'ionisation, retardée de quelques femtosecondes, permet aux noyaux de bouger avant l'émission de l'électron, conduisant à un partage continu d'énergie cinétique entre les fragments ionique et neutre (KER) d'une part, et le photoélectron (E_e) d'autre part. La photoémission est alors caractéristique de l'instant où l'ionisation se produit, c'est-à-dire de la distance internucléaire de la molécule et donc du KER : $MFPAD(KER)$. Pour représenter de façon synthétique l'information contenue, à une énergie d'excitation donnée, dans l'ensemble des MFPADs aux différents KER atteints, nous utiliserons le développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{LN} qui dépendent ici des deux variables $F_{LN}(\theta_e, KER)$.

L'équation (III.9) devient :

$$F_{LN}(\theta_e, KER) = \sum_L^{2l_{\max}} C_{L'LN}(KER) P_{L'}^N(\cos \theta_e) \quad (\text{III.22})$$

La description complète de la dynamique couplée ultrarapide « électron - noyau » est représentée par l'ensemble des coefficients $C_{L'LN}(KER)$, associés à chaque fonction $F_{LN}(\theta_e, KER)$, certains jouant un rôle prépondérant en fonction des ondes partielles dominantes dans le processus de diffusion du photoélectron.

Suivant le degré d'information recherché, une étape plus intégrée de cette dépendance en KER pourra être représentée par la dépendance en KER des intégrales en angle polaire θ_e des fonctions F_{LN} :

$$IntF_{LN}(KER) = \int_0^\pi F_{LN}(\theta_e, KER) \sin \theta_e d\theta_e \quad (\text{III.23})$$

Par souci de simplicité, la dépendance en KER est omise dans les relations intégrales suivantes, incluant la décomposition en polynômes de Legendre :

$$\begin{aligned} IntF_{00} &= 2C_{000} \\ IntF_{20} &= 2C_{020} \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

pour F_{00} et F_{20} , et :

$$\begin{aligned} IntF_{22} &= 4C_{222} + 4C_{422} + 4C_{622} \\ IntF_{21} &= \frac{\pi}{2} C_{121} + \frac{3\pi}{16} C_{321} + \frac{15\pi}{128} C_{521} \\ IntF_{11} &= \frac{\pi}{2} C_{111} + \frac{3\pi}{16} C_{311} + \frac{15\pi}{128} C_{511} \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

pour les fonctions F_{22} , F_{21} et F_{11} pour lesquelles le développement est limité ici à $L'=6$ ($l_{\max}=3$), soit des ondes partielles f. L'information contenue dans ces intégrales est partielle, puisqu'elle présente une somme de coefficients $C_{L'LN}$ dont la parité L' dépend de celle N de la fonction F_{LN} considérée.

Dans un second temps, l'étude des fonctions $F_{LN}(\theta_e, KER)$ et des MFPADs(KER), pour des KER choisis, permet de caractériser la photoémission à différents instants d'ionisation.

Références

- [1] D. Dill, J. Chem. Phys. **65**, 1130 (1976).
- [2] K. Veyrinas, C. Elkharrat, S. Marggi Poullain, N. Saquet, D. Dowek, R. R. Lucchese, G. A. Garcia, and L. Nahon, Phys. Rev. A **88**, 063411 (2013).
- [3] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New York, 1980).
- [4] J. L. Dehmer and D. Dill, Phys. Rev. A **18**, 164 (1978).
- [5] R. R. Lucchese, A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, M. Lebech, G. Raseev, and D. Dowek, Phys. Rev. A **65**, 020702 (2002).
- [6] A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, A. V. Golovin, M. Lebech, D. Dowek, P. Lin, and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **117**, 8368 (2002).
- [7] A. Lafosse, Thèse : Corrélations Vectorielles Dans La Photoionisation Dissociative de Molécules Diatomiques Induite Par Lumière Polarisée, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d'Orsay, 2000.
- [8] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, and D. Dowek, Phys. Rev. Lett. **84**, 5987 (2000).
- [9] M. Lebech, J. C. Houver, A. Lafosse, D. Dowek, C. Alcaraz, L. Nahon, and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **118**, 9653 (2003).
- [10] D. Dowek, M. Lebech, J. C. Houver, and R. R. Lucchese, Mol. Phys. **105**, 1757 (2007).
- [11] D. Dowek and R. R. Lucchese, *Dynamical Processes in Atomic and Molecular Physics* (Bentham, Bussum, The Netherlands, 2012), pp. 57–95.

Chapitre IV :

*Polarimétrie moléculaire : la
photoémission, une sonde originale de
l'état de polarisation de la lumière*

Chapitre IV :

Polarimétrie moléculaire : la photoémission, une sonde originale de l'état de polarisation de la lumière 85

Introduction..... 88

IV-1 Etats de polarisation de la lumière 89

IV-1.1 Champ électrique et ellipse de polarisation..... 89

IV-1.2 Etats de polarisation particuliers 91

IV-1.2.A Etats de polarisation linéaire 91

IV-1.2.B Etats de polarisation circulaire..... 92

IV-1.3 Représentation et propagation d'un état de polarisation par le formalisme de Stokes-Mueller..... 93

IV-1.3.A Paramètres de Stokes d'une lumière totalement polarisée 93

IV-1.3.B Cas d'une lumière partiellement polarisée 94

IV-1.3.C Paramètres de Stokes normalisés et convention de signe..... 95

IV-1.3.D Propagation d'un état de polarisation : matrices de Mueller..... 96

IV-2 La méthode de « polarimétrie moléculaire »..... 97

IV-3 Une réaction prototype : la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$ 99

IV-3.1 KECD des événements (N^+ , e) : sélection d'un processus 99

IV-3.2 Polarimétrie moléculaire 101

IV-3.2.A Distribution angulaire des ions fragments N^+ dans le référentiel du laboratoire 101

IV-3.2.B Photoémission dans le référentiel moléculaire 103

IV-3.2.C Ellipse de polarisation : polarimétrie moléculaire vs polarimétrie optique..... 105

IV-3.3 Compléments de la méthode 106

IV-4 Application à la caractérisation d'une ligne de lumière fonctionnant dans le domaine des X mous 108

IV-4.1 PID de CO et NO au seuil O(1s) : $h\nu = 550.5$ eV 110

IV-5 Complete determination of the state of elliptically polarized light by electron-ion vector correlations	113
Conclusion	119
Annexe IV-1 : Récapitulatif des représentations des principaux états de polarisation de la lumière	120
Annexe IV-2 : Matrice de Mueller d'un diatténuateur déphaseur	121
<i>Références</i>	<i>122</i>

Introduction

Ce chapitre s'intéresse à l'étude approfondie d'une propriété fondamentale de la lumière : la polarisation. Bien que longtemps perçue comme une entité scalaire, elle s'est finalement révélée plus complexe de par sa nature vectorielle que nous décrivons par le terme « polarisation ». Cette propriété géométrique, qui décrit l'évolution temporelle du champ électrique qui lui est associé en un point de l'espace, permet de sonder certaines propriétés de symétrie de la matière en interagissant avec elle. Ainsi, une lumière polarisée circulairement, qui introduit une orientation tridimensionnelle de l'espace, est sensible à la chiralité intrinsèque de certaines molécules [1,2]. Elle est également sensible à ce que nous appellerons une « chiralité spatiale » extrinsèque introduite par l'ensemble du système photon-molécule, et qui repose sur l'existence de trois axes non coplanaires [3–5]. Dans nos mesures de dichroïsme circulaire dans les distributions angulaires (en anglais *Circular Dichroism in Angular Distribution*, CDAD), qui reflète la variation de la photoémission dans le référentiel moléculaire (MFPAD) de molécules achirales exposées à une lumière polarisée circulairement gauche ou droite, ces trois axes sont la direction de propagation de la lumière, le vecteur vitesse du photoélectron et l'axe moléculaire (cf. Chapitre III).

De manière réciproque, la matière peut sonder l'état de polarisation de la lumière. En effet, dans les réactions de photoionisation (PI) induites dans des atomes par une lumière polarisée linéairement, les distributions angulaires des photoélectrons peuvent présenter des anisotropies, caractérisées par le paramètre d'asymétrie β_e , dont l'amplitude varie en fonction du degré de polarisation de la lumière incidente [6].

L'avènement de nouvelles sources de lumière opérant dans les domaines du VUV et des X mous, telles que les synchrotrons de troisième génération, la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) ou les lasers à électrons libres (FEL), nécessite le développement d'instruments capables de caractériser les polarisations délivrées. Les techniques conventionnelles de polarimétrie optique sont basées sur des polarimètres impliquant des réflexions sur des miroirs dans le domaine du VUV [7], ou utilisant la réflexion et la transmission sur des miroirs multicouches dans la gamme des X mous [8]. Elles sont cependant contraignantes par l'utilisation d'éléments optiques qui sont optimisés sur des portions étroites de longueur d'onde. Cette situation a motivé récemment plusieurs nouveaux développements visant à répondre aux besoins de polarimétrie dans le domaine XUV [9–11]. Nous présentons ici une méthode alternative et originale dite de « polarimétrie moléculaire », basée sur l'analyse des MFPADs induites dans des réactions de photoionisation dissociative (PID) de petites molécules.

La première partie de ce chapitre est consacrée à des rappels sur la description du champ électrique et de l'état de polarisation qui lui est associé, ainsi qu'au formalisme permettant d'écrire son évolution après propagation dans un système optique.

Les parties IV-2 et IV-3 présentent la méthode de polarimétrie moléculaire basée sur l'expression générale de la MFPAD induite par une lumière polarisée elliptiquement. Nous avons choisi de la démontrer sur la réaction de PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ , déjà considérée dans le Chapitre III. Ce travail a donné lieu à un article qui est inclus dans la section IV-5 de ce chapitre.

Enfin, nous présenterons dans la partie IV-4 une application de la polarimétrie moléculaire à la caractérisation de l'état de polarisation délivré par la ligne PLEIADES de SOLEIL, opérant dans le domaine des X mous.

IV-1 Etats de polarisation de la lumière

IV-1.1 Champ électrique et ellipse de polarisation

Considérons une onde électromagnétique plane monochromatique de fréquence angulaire ω , se propageant dans le vide avec un vecteur d'onde \mathbf{k} parallèle à l'axe Oz. Etant donné que l'on peut, de manière équivalente, décrire le champ électromagnétique qui lui est associé par le vecteur champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ ou le vecteur induction électrique $\mathbf{D}(\mathbf{r},t)$, nous travaillerons par la suite avec le vecteur champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$. L'équation de Maxwell-Gauss $\text{div } \mathbf{E} = 0$ impose que ce dernier évolue dans un plan orthogonal à la direction de propagation \mathbf{k} , appelé plan d'onde, que nous noterons (Π). On peut donc l'écrire, dans le référentiel du champ électrique (*Field Frame*), sous la forme générale suivante :

$$\begin{cases} E_x(z,t) = A_x \cos(\omega t - kz + \delta_x) \\ E_y(z,t) = A_y \cos(\omega t - kz + \delta_y) \\ E_z(z,t) = 0 \end{cases} \quad (\text{IV.1})$$

où A_x et A_y sont des amplitudes réelles positives, et δ_x et δ_y des phases définies à 2π près. Il est à noter que ces quantités sont indépendantes du temps pour une onde monochromatique.

L'état de polarisation de l'onde est complètement caractérisé par l'évolution temporelle des composantes du champ E_x et E_y , contenues dans le plan d'onde. En éliminant la dépendance en $(\omega t - kz)$ dans leur expression, on montre aisément qu'elles vérifient l'équation (IV.2), qui n'est autre que l'équation d'une conique [12,13] :

$$\frac{E_x^2}{A_x^2} + \frac{E_y^2}{A_y^2} - 2 \frac{E_x E_y}{A_x A_y} \cos \delta = \sin^2 \delta \quad (\text{IV.2})$$

où $\delta = \delta_y - \delta_x$ est le déphasage entre les vibrations $E_x(z,t)$ et $E_y(z,t)$. Ce déphasage sera par convention défini dans l'intervalle $[-\pi, +\pi]$.

Cette expression implique que si l'on attache un point M à l'extrémité du vecteur $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, de coordonnées (E_x, E_y) dans le plan d'onde, il décrira en général une ellipse dont les axes principaux ne seront, en général, pas alignés avec les axes Ox et Oy attachés au référentiel du champ, comme représenté sur la Figure IV-1.

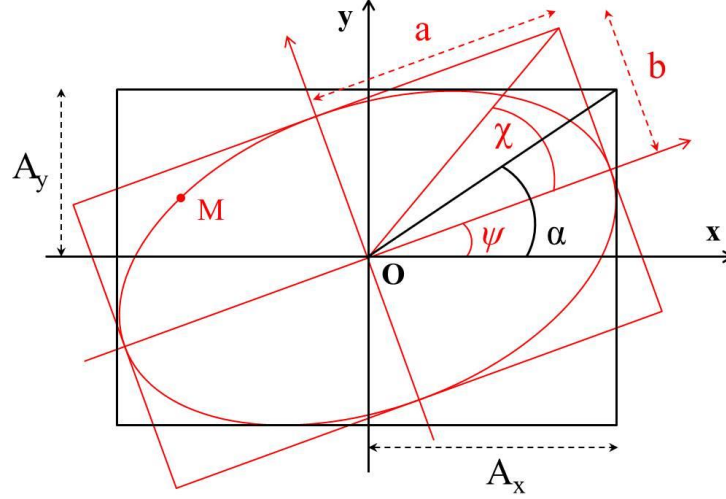


Figure IV-1 : Définition et orientation de l'ellipse de polarisation dans le référentiel du champ électrique (*Field Frame*).

Les caractéristiques de cette ellipse, qui dans certains cas que nous expliciterons plus loin se réduit à une droite ou un cercle, ne dépendent que des valeurs des amplitudes A_x et A_y et du déphasage δ . Cependant, il est également possible d'adopter une description géométrique de cette conique faisant intervenir son demi-grand axe a , son demi-petit axe b , et son orientation par rapport à l'axe Ox, repérée par l'angle ψ dans l'intervalle $[0, \pi[$ (cf. Figure IV-1). L'ellipticité sera caractérisée par l'angle χ pris entre $[-\pi/4, \pi/4]$, ou de façon analogue par la quantité ε , selon l'équation :

$$\varepsilon = \tan \chi = \pm \frac{b}{a} \quad (\text{IV.3})$$

Le signe « \pm » rend compte du signe du déphasage δ et donc du sens de parcours de l'ellipse. Ces deux descriptions sont bien entendu équivalentes et il est possible de passer de l'une à l'autre par les relations suivantes [12] :

$$\begin{aligned} a^2 + b^2 &= A_x^2 + A_y^2 \\ \tan 2\psi &= (\tan 2\alpha) \cos \delta \\ \sin 2\chi &= (\sin 2\alpha) \sin \delta \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

où l'angle α est défini dans l'intervalle $[0, \pi/2]$ par $\tan \alpha = A_y/A_x$. On peut noter que la première de ces équations traduit la conservation de l'énergie transportée par l'onde lors du passage du *Field Frame* au référentiel propre de l'ellipse.

Ainsi, la connaissance des amplitudes et phases des composantes du champ électrique se propageant permet de déduire l'ellipse de polarisation du rayonnement. Réciproquement, la mesure de grandeurs telles que l'orientation et l'ellipticité de l'ellipse, en pratique plus aisée, donne accès aux propriétés intrinsèques du champ électrique.

IV-1.2 Etats de polarisation particuliers

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, le champ électrique est transverse et l'évolution temporelle de ses composantes dans le plan d'onde caractérise complètement l'état de polarisation, en général elliptique, qui lui est associé. Cependant, la trajectoire décrite par l'extrémité du vecteur champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ peut se réduire à une droite ou un cercle comme nous allons le voir ci-dessous. Par souci de clarté, nous nous plaçons dans le plan d'onde $z=0$ et opérons un changement d'origine des phases de sorte que le système d'équations (IV.1) se résume à :

$$\begin{cases} E_x(t) = A_x \cos(\omega t) \\ E_y(t) = A_y \cos(\omega t + \delta) \end{cases} \quad (\text{IV.5})$$

IV-1.2.A Etats de polarisation linéaire

Lorsque le déphasage δ vaut 0 ou π , le système (IV.5) devient :

$$\begin{cases} E_x(t) \\ E_y(t) \end{cases} = \cos(\omega t) \begin{vmatrix} A_x \\ \pm A_y \end{vmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

ou encore

$$\frac{E_y(t)}{E_x(t)} = \pm \frac{A_y}{A_x} \quad (\text{IV.7})$$

Dans ce cas, la trajectoire décrite par le point M dans le plan d'onde est une droite et on parle alors de lumière polarisée *linéairement*. L'orientation de cette droite, définie par le rapport $E_y(t)/E_x(t)$, ne dépend plus que des amplitudes des deux composantes qui évoluent soit en phase ($\delta=0$), soit en opposition de phase ($\delta=\pi$). Enfin, on parlera de polarisation *linéaire horizontale* si $A_y=0$ et de polarisation *linéaire verticale* si $A_x=0$.

IV-1.2.B Etats de polarisation circulaire

Lorsque le déphasage δ vaut $\pi/2$ ou $-\pi/2$, l'équation (IV.2) devient :

$$\frac{E_x^2}{A_x^2} + \frac{E_y^2}{A_y^2} = 1 \quad (\text{IV.8})$$

Dans ce cas, la trajectoire décrite par le point M dans le plan d'onde est une ellipse dont les axes principaux coïncident avec les axes Ox et Oy du laboratoire. De plus, si les amplitudes A_x et A_y sont égales, $A_x = A_y = A$, alors l'ellipse devient un cercle de rayon A et on parle de lumière polarisée *circulairement*. Le sens de parcours de ce cercle dépend du signe du déphasage δ . Pour $\delta = \pi/2$, la polarisation sera dite *circulaire droite* et la rotation sera dans le sens des aiguilles d'une montre pour un observateur recevant l'onde électromagnétique. Pour $\delta = -\pi/2$, la polarisation sera dite *circulaire gauche* et la rotation sera dans le sens trigonométrique, inverse des aiguilles d'une montre, pour un observateur recevant l'onde électromagnétique. Ces deux polarisations correspondent à une hélicité h du rayonnement respectivement égale à -1 (droite) et +1 (gauche).

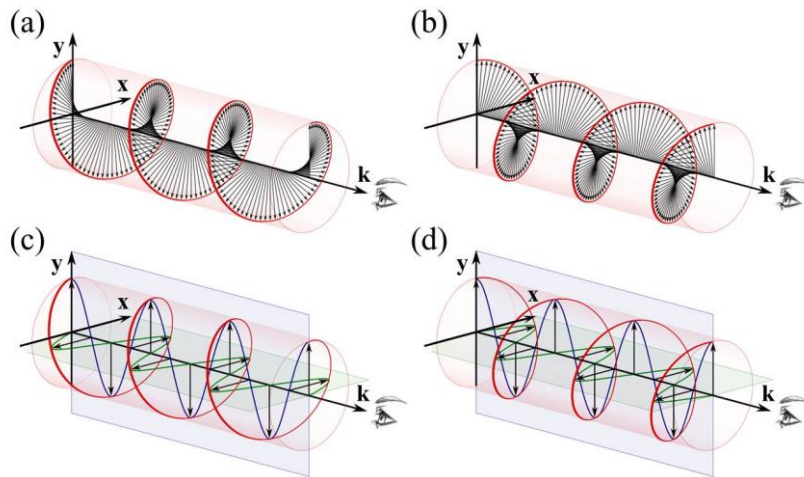


Figure IV-2 : Sens de rotation du champ $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ des polarisations circulaires gauche (a) et droite (b), ainsi que leur décomposition en deux états linéaires orthogonaux déphasés de $\pm \pi/2$ (c) et (d).
[Source : http://en.wikipedia.org/wiki/Circular_polarization]

Si maintenant on utilise les équations (IV.5) pour définir un état circulaire, il vient :

$$\begin{cases} E_x(t) = A \cos(\omega t) \\ E_y(t) = A \cos(\omega t \pm \frac{\pi}{2}) = \mp A \sin(\omega t) \end{cases} \quad (\text{IV.9})$$

Un état de polarisation circulaire est donc la superposition de deux états de polarisations linéaires orthogonaux déphasés de $\pm \pi/2$, comme illustré sur la Figure IV-2 (c) et (d). Il est également possible d'écrire un état linéaire, et de manière plus générale tout état de polarisation, comme la combinaison linéaire de deux états orthogonaux.

IV-1.3 Représentation et propagation d'un état de polarisation par le formalisme de Stokes-Mueller

Dans cette partie, nous abordons les questions de la description de l'état de polarisation d'une onde lumineuse et de sa propagation à travers un ensemble de systèmes optiques.

L'une des représentations les plus connues est celle développée dans les années 1940 par R. C. Jones [14–21] qui proposa, en raison de la nature vectorielle de la lumière, de la décrire par une approche matricielle dans laquelle l'état de polarisation d'une onde plane monochromatique se propageant vers les z croissants, Eq. (IV.1), est représentée par le vecteur :

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} A_x e^{i\delta_x} \\ A_y e^{i\delta_y} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.10})$$

Si cette représentation est très efficace pour décrire des ondes totalement polarisées, elle n'est en revanche pas adaptée à l'étude de la lumière partiellement polarisée, qui nécessite l'introduction d'une matrice supplémentaire dite « de cohérence » [13] que nous ne discuterons pas ici. De plus, elle fait intervenir des grandeurs complexes qui ne sont pas mesurables directement.

Nous avons donc choisi, dans ce travail, le formalisme introduit en 1852 par G. G. Stokes [22], qui permet de décrire l'état de polarisation d'un rayonnement qu'il soit totalement, partiellement ou non polarisé.

IV-1.3.A Paramètres de Stokes d'une lumière totalement polarisée

Le formalisme de Stokes se base sur l'introduction de quatre paramètres (S_0, S_1, S_2, S_3), Eq. (IV.11), homogènes à des intensités pour décrire l'état de polarisation de la lumière. Contrairement à la représentation de Jones, ces grandeurs réelles sont mesurables et correspondent, du fait des temps d'intégration des détecteurs actuels nettement supérieurs aux périodes d'oscillations du champ électrique de typiquement $10^{-14} - 10^{-15}$ seconde dans le domaine optique, à des moyennes temporelles.

$$\begin{aligned}
 S_0 &= \langle A_x^2 \rangle + \langle A_y^2 \rangle \\
 S_1 &= \langle A_x^2 \rangle - \langle A_y^2 \rangle \\
 S_2 &= 2 \langle A_x A_y \cos \delta \rangle \\
 S_3 &= 2 \langle A_x A_y \sin \delta \rangle
 \end{aligned}
 \tag{IV.11}$$

Dans le cas d'une onde monochromatique, les quantités A_x , A_y et δ sont indépendantes du temps et les équations (IV.11) se réduisent à :

$$\begin{aligned}
 S_0 &= A_x^2 + A_y^2 \\
 S_1 &= A_x^2 - A_y^2 \\
 S_2 &= 2A_x A_y \cos \delta \\
 S_3 &= 2A_x A_y \sin \delta
 \end{aligned}
 \tag{IV.12}$$

Ces paramètres s'expriment en fonction des angles ψ et χ introduits précédemment, et caractérisant respectivement l'orientation, l'ellipticité et le sens de parcours de l'ellipse de polarisation :

$$\begin{aligned}
 S_1 &= S_0 \cos 2\chi \cos 2\psi \\
 S_2 &= S_0 \cos 2\chi \sin 2\psi \\
 S_3 &= S_0 \sin 2\chi
 \end{aligned}
 \tag{IV.13}$$

Réciproquement, la mesure des paramètres de Stokes permet de déterminer complètement l'ellipse de polarisation d'un rayonnement incident :

$$\begin{aligned}
 \tan 2\psi &= \frac{S_2}{S_1} \\
 \sin 2\chi &= \frac{S_3}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}} \\
 \varepsilon &= \tan \chi
 \end{aligned}
 \tag{IV.14}$$

IV-1.3.B Cas d'une lumière partiellement polarisée

Considérons maintenant le cas plus général d'une lumière partiellement polarisée d'intensité totale S_0 . L'état de polarisation quelconque \mathbf{S} associé peut s'écrire comme la superposition de deux composantes, l'une totalement polarisée \mathbf{S}^P et l'autre non polarisée \mathbf{S}^{NP} :

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^P + \mathbf{S}^{NP} = \begin{pmatrix} \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} S_0 - \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.15})$$

On définit alors le degré de polarisation P de ce rayonnement et l'intensité S_4 de la composante non polarisée par les relations :

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (\text{IV.16})$$

$$S_4 = (1 - P)S_0$$

IV-1.3.C Paramètres de Stokes normalisés et convention de signe

Dans la suite de ce travail, et notamment dans le Chapitre V, nous travaillerons avec les paramètres de Stokes normalisés, $s_i = S_i/S_0$. Les équations précédentes deviennent :

$$\tan 2\psi = \frac{s_2}{s_1}$$

$$\sin 2\chi = \frac{s_3}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}} \quad (\text{IV.17})$$

$$P = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$$

et

$$1 = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} + s_4 \quad (\text{IV.18})$$

Soulignons que les paramètres s_1, s_2, s_3 et les angles ψ et χ ne décrivent que la composante polarisée \mathbf{s}^P du rayonnement.

On écrira maintenant l'état de polarisation général normalisé \mathbf{s} en fonction des taux de polarisation $P = (1 - s_4)$ et dépolarisation s_4 :

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}^P + \mathbf{s}^{NP} = (1 - s_4) \begin{pmatrix} 1 \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} + s_4 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.19})$$

La Figure IV-3 présente, en s'appuyant sur des polarisations purement linéaires ou circulaires, les conventions de signe des paramètres de Stokes [12] utilisées dans ce travail. Les vecteurs de Stokes ($1, s_1, s_2, s_3$) associés sont reportés dans l'Annexe IV-1.

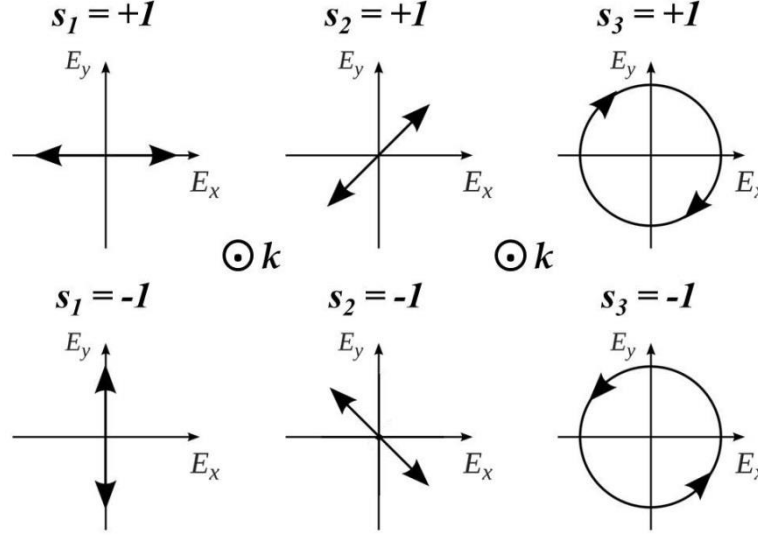


Figure IV-3 : Conventions de signe des paramètres de Stokes pour un faisceau lumineux se propageant vers l'observateur.

IV-1.3.D Propagation d'un état de polarisation : matrices de Mueller

En 1948, Mueller a montré qu'il existait une relation linéaire entre les états de polarisation incident et transmis par un système optique :

$$\mathbf{s}^{transmis} = \mathbf{M} \times \mathbf{s}^{incident} \quad (\text{IV.20})$$

où la matrice de Mueller \mathbf{M} est carrée de dimension 4, dont les éléments M_{ij} sont réels, qui modélise la propagation d'un état de polarisation.

Tirant parti des propriétés de l'algèbre matricielle, il est possible d'écrire la matrice de Mueller \mathbf{M} d'un ensemble constitué de n éléments optiques, traversés par la lumière dans l'ordre 1,2, ..., n , comme le produit de leurs matrices de Mueller \mathbf{M}_k respectives :

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_n \times \mathbf{M}_{n-1} \times \dots \times \mathbf{M}_2 \times \mathbf{M}_1 \quad (\text{IV.21})$$

Dans le Chapitre V, la première ligne optique utilisée pour le transport d'un rayonnement harmonique, et constituée de trois miroirs, est ainsi modélisée par le produit de trois matrices décrivant chacune un miroir comme un diatténuateur déphaseur (cf. Annexe IV-2).

Une fois cette matrice « de transfert » déterminée, il est possible de prédire la polarisation transmise par un système optique pour n'importe quel état de polarisation incident.

IV-2 La méthode de « polarimétrie moléculaire »

La méthode originale de « polarimétrie moléculaire », développée dans ce travail, tire parti des propriétés angulaires de la photoémission dans le référentiel moléculaire associée à un événement coïncident de PID (A^+ , e). Nous avons vu dans le chapitre précédent, Eq. (III.18), que l'expression générale de la MFPAD $I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma)$ induite par une lumière polarisée elliptiquement s'écrit [23,24] :

$$\begin{aligned}
 I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma) = & F_{00}(\theta_e) + F_{20}(\theta_e) \left[-\frac{1}{2} P_2^0(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_0^+(\chi) \right] \\
 & + F_{21}(\theta_e) \left\{ \left[-\frac{1}{2} P_2^1(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_1^+(\chi) \right] \cos(\phi_e) + t_2(\gamma) Q_1^-(\chi) \sin(\phi_e) \right\} \\
 & + F_{22}(\theta_e) \left\{ \left[-\frac{1}{2} P_2^2(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_2^+(\chi) \right] \cos(2\phi_e) + t_2(\gamma) Q_2^-(\chi) \sin(2\phi_e) \right\} \\
 & - s_3 F_{11}(\theta_e) P_1^1(\cos \chi) \sin(\phi_e)
 \end{aligned} \tag{IV.22}$$

$$\text{avec } t_1(\gamma) = s_1 \cos(2\gamma) - s_2 \sin(2\gamma)$$

$$t_2(\gamma) = s_1 \sin(2\gamma) + s_2 \cos(2\gamma)$$

$$Q_N^\pm(\chi) = \frac{3}{(2-N)!} \left\{ (-1)^N [\cos(\chi/2)]^{2+N} [\sin(\chi/2)]^{2-N} \pm [\cos(\chi/2)]^{2-N} [\sin(\chi/2)]^{2+N} \right\}$$

où (θ_e, ϕ_e) et (χ, γ) repèrent respectivement les directions d'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire et de l'ion fragment dans le référentiel du laboratoire.

Si on intègre cette équation sur les coordonnées électroniques, elle se réduit à la distribution angulaire des ions fragments dans le référentiel du laboratoire $I(\chi, \gamma)$:

$$I(\chi, \gamma) = C \left(1 + \beta_i \left[-\frac{1}{2} P_2^0(\cos \chi) + \frac{1}{4} (s_1 \cos 2\gamma - s_2 \sin 2\gamma) P_2^2(\cos \chi) \right] \right) \tag{IV.23}$$

où $C = \int_0^\pi F_{00}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e$ est la section efficace totale de photoionisation, et β_i le paramètre d'asymétrie des ions fragments défini par $\beta_i = \int_0^\pi F_{20}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e / \int_0^\pi F_{00}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e$.

Notons qu'il suffit de substituer aux coordonnées angulaires (χ, γ) des ions celles des électrons, (χ_e, γ_e) , pour déduire l'expression de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire. Par une intégration supplémentaire sur γ , respectivement sur χ , on obtient l'expression de la dépendance polaire $I(\chi)$, respectivement azimutale $I(\gamma)$, de cette distribution des ions dans le référentiel du laboratoire :

$$I(\chi) = C \left(1 - \frac{\beta_i}{2} P_2^0 \cos \chi \right) \quad (\text{IV.24})$$

$$I(\gamma) = C \left(1 + \frac{\beta_i}{2} (s_1 \cos 2\gamma - s_2 \sin 2\gamma) \right) \quad (\text{IV.25})$$

L'analyse de Fourier des équations (IV.24) et (IV.25) nous donne accès respectivement au paramètre d'asymétrie β_i , et aux paramètres de Stokes s_1 et s_2 à la seule condition que β_i soit non nul. En effet, une réaction pour laquelle l'émission dans le laboratoire est isotrope n'est pas sensible à la polarisation du rayonnement incident et, de ce fait, ne peut pas en constituer une sonde. De même, plus la valeur de β_i est élevée, plus les oscillations dans la dépendance azimutale sont prononcées et donc meilleure est la détermination des paramètres s_1 et s_2 .

A ce stade, il est intéressant de constater que nous n'avons utilisé que des observables définies dans le référentiel du laboratoire. Pour une lumière incidente caractérisée par un degré de polarisation P proche de 1, $s_4 \approx 0$, le module de s_3 est déduit de s_1 et s_2 par la relation (IV.18). Son signe en revanche reste indéterminé.

Dans le cas général où le degré de polarisation n'est pas connu, aucune information sur le paramètre s_3 ne peut être extraite de s_1 et s_2 . Nous avons alors recours à la mesure du dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire pour séparer la composante polarisée circulairement d'une éventuelle fraction de lumière non polarisée, respectivement définies par les paramètres s_3 et s_4 . Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent, ce dichroïsme traduit la réponse différente d'une molécule, selon qu'elle est excitée par une lumière polarisée circulairement gauche ou droite, caractérisée par une asymétrie gauche-droite de sa photoémission dans le plan de polarisation. Il est complètement décrit par la fonction $F_{11}(\theta_e)$. L'analyse de Fourier de l'expression générale de la MFPAD, Eq. (IV.22), permet d'extraire le produit $s_3 F_{11}(\theta_e)$. L'obtention du paramètre s_3 , et en particulier son signe, nécessite donc la connaissance préalable de la fonction $F_{11}(\theta_e)$ pour le processus de PI considéré. Dans ce travail, nous avons établi plusieurs références par la mise en œuvre d'expériences de calibration complémentaires, effectuées dans des conditions pour lesquelles l'état de polarisation de la lumière était parfaitement connu (cf. Chapitre V). Dans certains cas, nous disposons également de résultats théoriques issus de calculs de photoionisation moléculaire. Pour bénéficier d'autres références de dichroïsme circulaire dans les MFPADs mesurées en dehors du formalisme des fonctions $F_{LN}(\theta_e)$ [25–27], il est commode de travailler avec le

paramètre sans dimension $CDAD(\theta_e)$, compris entre -1 et 1, qui quantifie l'écart relatif de photoémission dans le référentiel moléculaire induite par des polarisations polarisées circulairement gauche ($h=+1$) et droite ($h=-1$). Introduit dans le Chapitre III, il est proportionnel à la fonction $F_{11}(\theta_e)$ [28] :

$$CDAD(\theta_e) = \frac{I_{+1} - I_{-1}}{I_{+1} + I_{-1}} = \frac{2F_{11}(\theta_e)}{2F_{00}(\theta_e) + \frac{1}{2}F_{20}(\theta_e) + 3F_{22}(\theta_e)} \quad (\text{IV.26})$$

Pour une lumière polarisée elliptiquement, la fonction F_{11} étant pondérée par le paramètre de Stokes s_3 , la quantité que nous déterminons est le produit $-s_3 CDAD$.

IV-3 Une réaction prototype : la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$

Pour démontrer et qualifier la méthode de « polarimétrie moléculaire », nous avons choisi comme prototype la réaction de PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ , qui constitue une référence au sein de l'équipe au travers des nombreux travaux dont elle a fait l'objet dans le passé [23,29,30]. Comme nous allons le voir dans cette partie, elle constitue un parfait candidat du fait des propriétés angulaires qu'elle présente, tant dans le référentiel du laboratoire que dans le référentiel moléculaire. Les expériences ont été réalisées en utilisant le mode « structure temporelle » du synchrotron SOLEIL. Nous verrons dans la section IV-3.3 les implications liées à l'utilisation du mode « *multibunch* » beaucoup plus fréquemment disponible, qui ne permet pas la mesure de la composante V_{ze} du vecteur vitesse des photoélectrons (cf. Chapitre I).

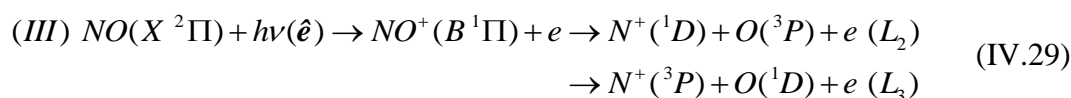
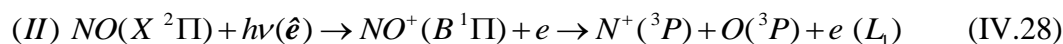
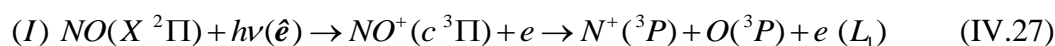
IV-3.1 KECD des événements (N^+ , e) : sélection d'un processus

Les réactions de PID de la molécule NO discutées ici sont induites par des photons de 23.65 eV délivrés par la ligne VUV DESIRS. A cette énergie, plusieurs états électroniques sont peuplés et, bien que plusieurs voies de dissociation soient ouvertes, la PID (formation d'ions N^+ et O^+) est complètement dominée par la photoionisation non dissociative (production d'ions NO^+) qui concerne 92 % des réactions de PI. Concernant les processus dissociatifs, les ions N^+ sont très majoritairement produits puisqu'ils en représentent 90 % contre 10 % pour les ions O^+ [31]. C'est pourquoi, dans ce qui suit, nous ne considérerons que les événements coïncidents (N^+ , e). Les états ioniques et limites de dissociation mis en jeu dans nos expériences sont mentionnés dans le Tableau IV-1.

Etat ionique de NO ⁺	Configuration électronique principale		Energie d'ionisation adiabatique (eV)
<i>c</i> ³ Π	(4σ) ⁻¹		21.73
<i>B</i> ¹ Π / <i>B'</i> ¹ Σ ⁺	(4σ) ⁻¹ / (1π _u) ⁻¹		22.73
Limite de dissociation	Etats électroniques		Energie de dissociation (eV)
	N ⁺	O	
L ₁	³ P	³ P	21.03
L ₂	¹ D	³ P	22.93
L ₃	³ P	¹ D	23.00

Tableau IV-1 : Energies caractéristiques des états ioniques et limites de dissociation de l'ion moléculaire NO⁺ mis en jeu dans nos expériences [29].

La Figure IV-4 (a) présente un schéma des courbes de potentiel des états électroniques de la molécule NO et de l'ion moléculaire NO⁺, les premières limites de dissociation ainsi que les chemins réactionnels possibles suite à l'absorption verticale d'un photon d'énergie $h\nu = 23.65$ eV. Ces derniers sont identifiés grâce à l'analyse du KECD des événements coïncidents (N⁺, e) représenté sur la Figure IV-4 (b). Les structures observées correspondent respectivement aux processus suivants [30] :



Le pic (I), de coordonnées $E_{N^+} \sim 0.4$ eV et $E_e \sim 1.9$ eV, est attribué à la photoionisation de NO vers l'état $c^3\Pi$, suivie de sa dissociation vers L₁. Les pics (II) et (III), associés à l'ionisation vers l'état $B^1\Pi / B'^1\Sigma^+$, sont allongés le long des limites de dissociation L₁ et L₂/L₃ respectivement. Ceci traduit un partage continu d'énergie cinétique entre le photoélectron d'une part, et les fragments ionique N⁺ et neutre O d'autre part, lié au caractère répulsif de cet état B dans la région de Franck-Condon (FC) associée à l'état fondamental NO(X²Π). Enfin, la résolution ne permet pas de séparer les limites L₂ et L₃ qui restent donc indiscernables l'une de l'autre. Les rapports de branchement entre ces processus (I), (II) et (III) valent 70 %, 25 % et 5 % respectivement [30].

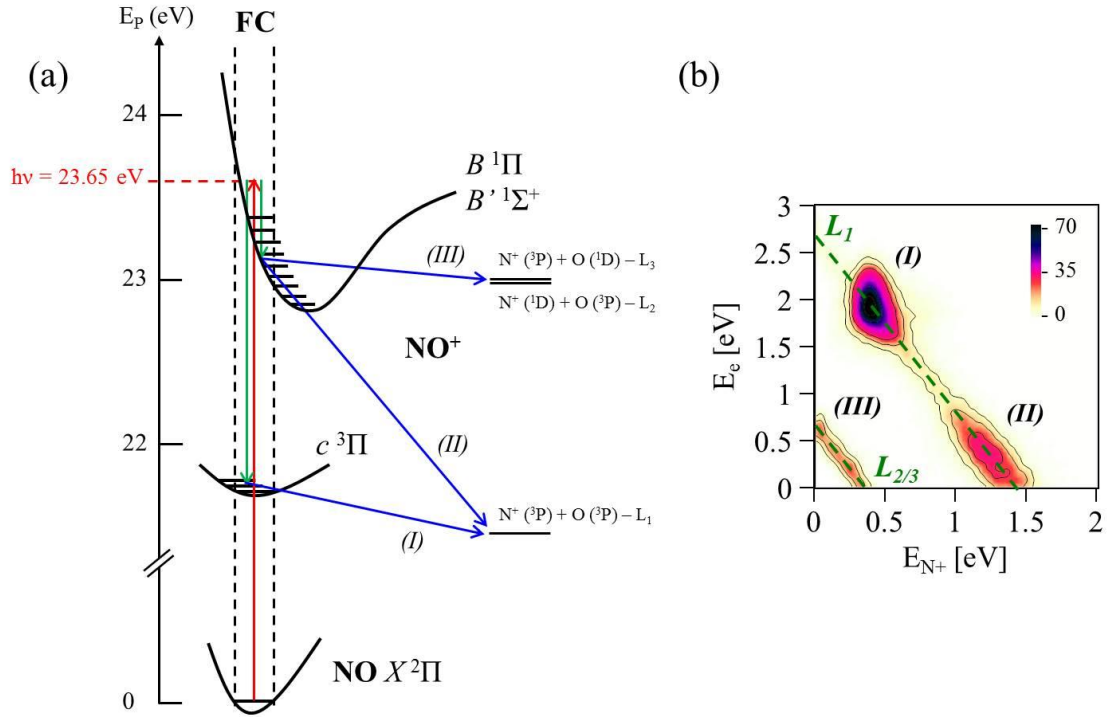


Figure IV-4 : Courbes de potentiel présentant l'état fondamental de la molécule NO et les états de l'ion moléculaire NO⁺, limites de dissociation et chemins réactionnels relatifs à l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu = 23.65$ eV (a), et KECD des événements (N⁺, e) correspondant (b).

Dans la suite, nous travaillerons uniquement avec le processus (I), Eq. (IV.27), qui, en plus d'être complètement dominant, réunit différentes propriétés angulaires essentielles qui font de lui un excellent candidat pour qualifier la méthode de polarimétrie moléculaire. Pour cela, nous opérons une sélection sur les énergies cinétiques de l'ion fragment N⁺, $0.23 < E_{N^+} < 0.55$ eV, et du photoélectron, $1.4 < E_e < 2.3$ eV.

IV-3.2 Polarimétrie moléculaire

IV-3.2.A Distribution angulaire des ions fragments N⁺ dans le référentiel du laboratoire

Le processus (I) a été choisi comme réaction prototype parce qu'il présente une forte anisotropie dans le référentiel du laboratoire. En effet, après absorption d'un photon et ionisation de la molécule NO, celle-ci se fragmente et émet l'ion N⁺ préférentiellement le long de l'axe de polarisation de la lumière. Cette anisotropie est due au caractère principalement parallèle ($\Delta\Lambda = 0$) de la transition dipolaire électrique, Eq. (IV.27), et caractérisée par un paramètre d'asymétrie β_{N^+} proche de 1 [30]. La Figure IV-5 présente des histogrammes bidimensionnels des événements (N⁺, e) en fonction des composantes V_{xi} et V_{zi} du vecteur vitesse de l'ion N⁺. Ils montrent la projection de la sphère des vitesses des ions fragments dans le plan de polarisation, c'est-à-dire dans le plan orthogonal à la direction de propagation du rayonnement incident, pour différents états de polarisation de la lumière. Cette première

observable est déjà riche d'informations puisqu'elle permet de visualiser immédiatement la direction de l'axe principal et donc l'orientation de l'ellipse de polarisation, cas (a) et (b), mais également le caractère circulaire ou totalement non polarisé de la polarisation, cas (c).

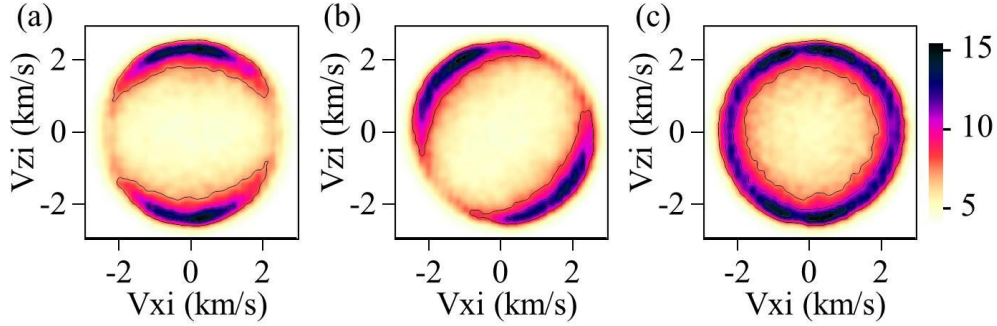


Figure IV-5 : Diagrammes bidimensionnels (V_{xi} , V_{zi}) des événements (N^+ , e) représentant la projection de la sphère des vitesses des ions N^+ dans le plan de polarisation, pour différents états de polarisation de la lumière : linéaire (a), elliptique (b) et circulaire (c).

La caractérisation complète des états de polarisation mis en jeu dans les diagrammes ci-dessus repose sur la détermination quantitative de leurs paramètres de Stokes. La Figure IV-6 présente les histogrammes bidimensionnels $I(\chi, \gamma)$ des ions fragments N^+ , Eq. (IV.23), pour les trois états de polarisation discutés ci-dessus.

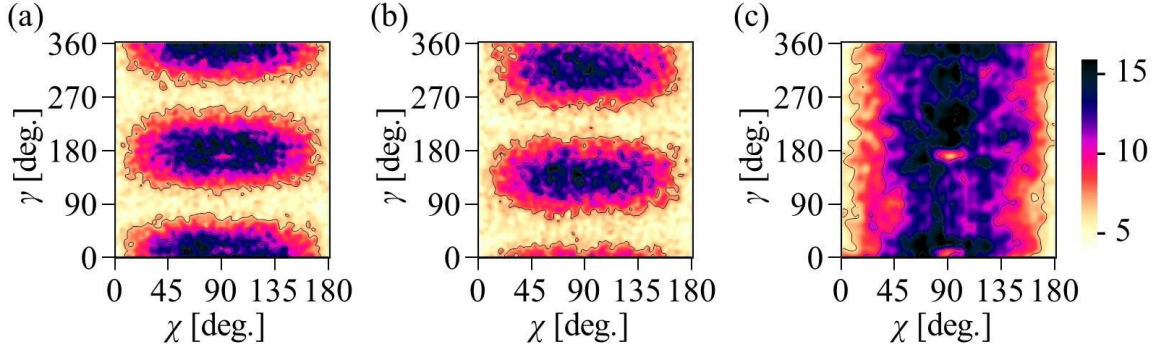


Figure IV-6 : Diagrammes bidimensionnels $I(\chi, \gamma)$ des événements (N^+ , e) induits par les trois états de polarisation mentionnés dans la Figure IV-5 : linéaire (a), elliptique (b) et circulaire (c).

Les projections polaire $I(\chi)$ (a), Eq. (IV.24), et azimutale $I(\gamma)$ (b-d), Eq. (IV.25), associées sont représentées sur la Figure IV-7. La distribution en angle polaire $I(\chi)$ reflète le paramètre d'asymétrie des ions $\beta_{N^+} \approx 1$ caractéristique du processus (I) de PI étudié, et est donc identique pour les trois polarisations. Les oscillations présentes dans les projections (b) et (c) nous renseignent sur le fait qu'au moins un des éléments du couple (s_1 , s_2) est non nul. Le net déphasage entre ces deux projections reflète deux couples (s_1 , s_2) différents. On rappelle que ces oscillations sont fortement prononcées en raison du paramètre d'asymétrie élevé du processus choisi ($\beta_{N^+} \approx 1$). *A contrario*, l'absence d'oscillations sur la projection (d)

résulte de la valeur nulle de s_1 et de s_2 . Cette dernière situation correspond à une polarisation circulaire pour laquelle il n'y a aucune dépendance azimutale.

Les paramètres de Stokes s_1 et s_2 extraits de l'analyse de Fourier de ces distributions monodimensionnelles sont reportés dans le Tableau IV-2.

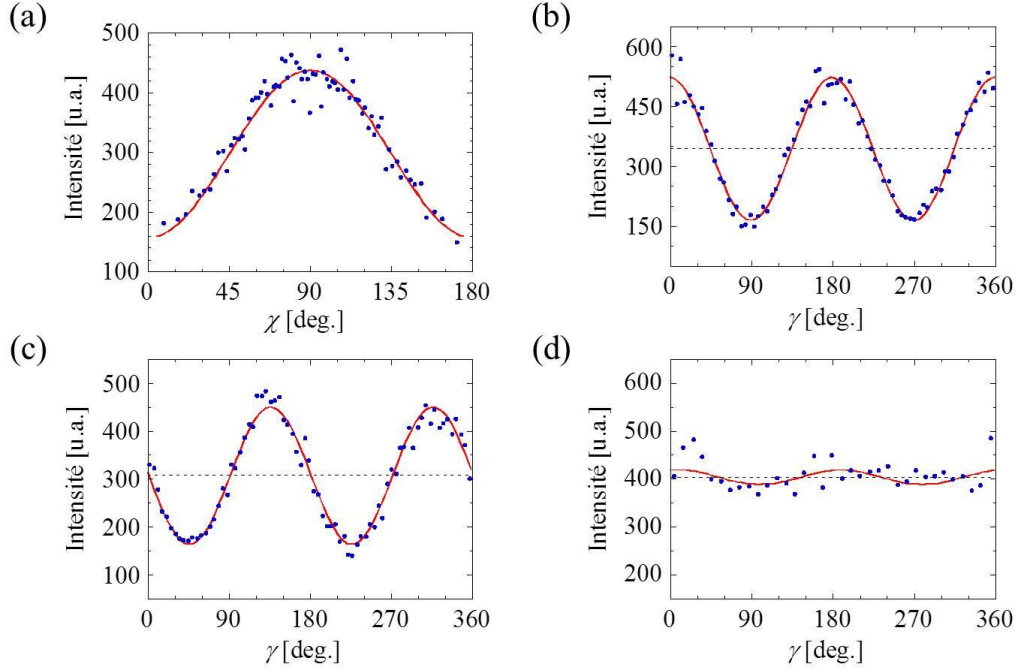


Figure IV-7 : Distributions en angle polaire $I(\chi)$ (a) et azimutal $I(\gamma)$ (b-d), obtenues par projection des diagrammes bidimensionnels $I(\chi, \gamma)$ sur les axes horizontal et vertical respectivement. Les traits pleins rouges correspondent à des ajustements par les équations (IV.24) pour $I(\chi)$ et (IV.25) pour $I(\gamma)$.

Comme nous l'avons développé précédemment, la détermination du s_3 est moins directe et repose sur la mesure du dichroïsme circulaire dans la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (CDAD). De même qu'en optique il est nécessaire d'avoir un second élément tournant pour accéder à la phase relative entre les deux composantes orthogonales du champ électrique associé à la lumière, nous avons besoin de la coïncidence pour atteindre le référentiel moléculaire.

IV-3.2.B Photoémission dans le référentiel moléculaire

La détermination du paramètre s_3 , qui quantifie la composante de la lumière polarisée circulairement, repose sur l'étude du terme $-s_3 F_{11}$ (ou $-s_3 \text{CDAD}$) extrait de l'analyse de Fourier de l'expression (IV.22). La Figure IV-8 présente les MFPADs réduites (a-c) intégrées sur l'angle azimutal γ , Eq. (III.18) du Chapitre III, mesurées pour le processus (I) pour une orientation de l'axe moléculaire perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière pour les trois états de polarisation discutés, et les coupes correspondantes dans le plan de

polarisation (e-g). La MFPAD théorique, issue des calculs de type MCSCI [23] réalisés par le Prof. R. R. Lucchese (Texas A&M University, USA), est également montrée (d). L'absence d'asymétrie gauche-droite dans la coupe (a) traduit le caractère linéaire du rayonnement incident. L'asymétrie dans les coupes (f) et (g), en revanche, résulte d'une faible et d'une forte ellipticité de la lumière respectivement.

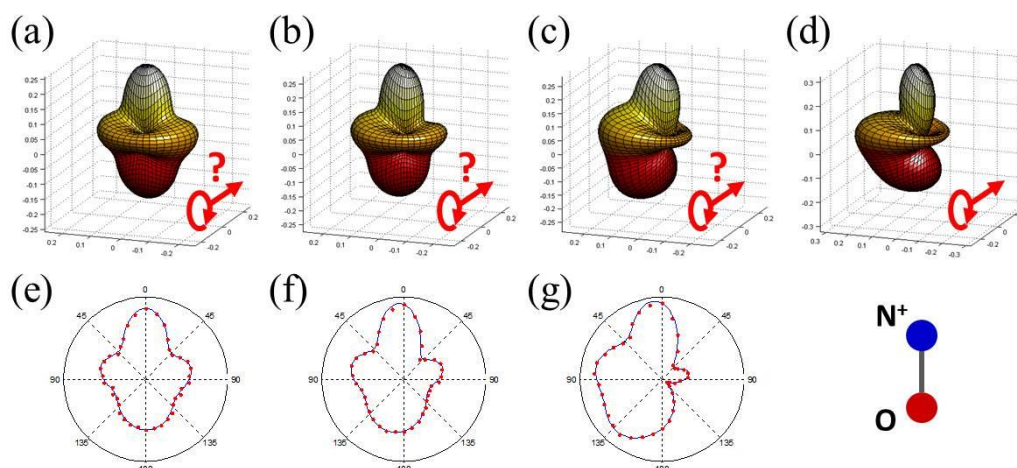


Figure IV-8 : MFPADs réduites mesurées pour la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$, pour une orientation de la molécule perpendiculaire ($\chi = 90^\circ$) à la direction de propagation de la lumière, induite par les trois polarisations de la Figure IV-5 : linéaire (a), elliptique (b) et circulaire (c), et coupes dans le plan de polarisation correspondantes (e-g). MFPAD calculée par la théorie MCSCI pour une polarisation circulaire (d).

L'amplitude et le signe des paramètres de Stokes s_3 sont déduits pour chaque polarisation des produits $-s_3F_{11}$ et $-s_3CDAD$ tracés sur la Figure IV-9, et reportés dans le Tableau IV-2.

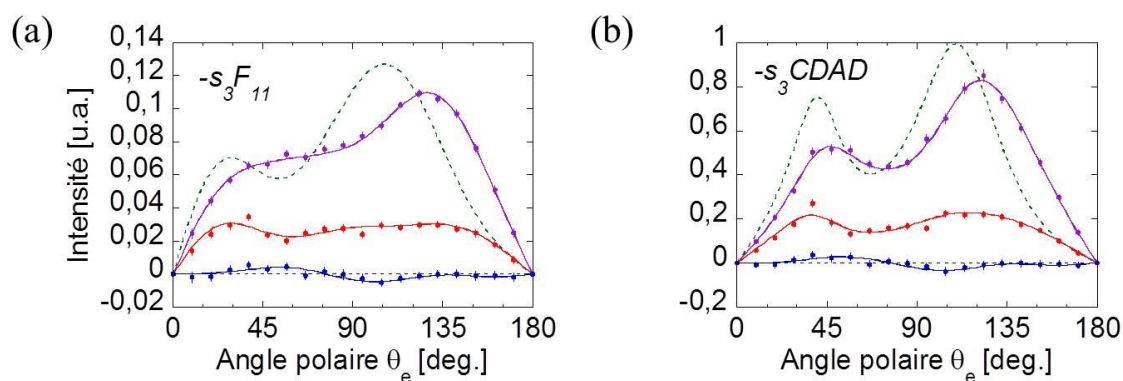


Figure IV-9 : Fonction $F_{11}(\theta_e)$ (a) et paramètre $CDAD(\theta_e)$ (b) calculés par la théorie MCSCI (vert), et produits $-s_3F_{11}$ et $-s_3CDAD$ (b) mesurés pour les trois polarisations de la Figure IV-5 : linéaire (bleu), elliptique (rouge) et circulaire (violet).

Bien que la théorie reproduise avec un bon accord les principales caractéristiques de ce dichroïsme dans le référentiel moléculaire, il sera plus précis d'utiliser comme référence les

mesures de calibration réalisées sur la ligne DESIRS où l'état de polarisation est parfaitement défini et contrôlé par le polarimètre optique VUV installé *in situ*.

IV-3.2.C Ellipse de polarisation : polarimétrie moléculaire vs polarimétrie optique

Le Tableau IV-2 présente les paramètres de Stokes mesurés par la méthode de polarimétrie moléculaire pour différents états de polarisation incidents. A titre de comparaison sont également reportées les valeurs de référence obtenues par le polarimètre optique [32] installé sur la ligne DESIRS. Ce dernier est constitué de deux éléments optiques tournant coaxiaux, un déphaseur et un analyseur, impliquant chacun des réflexions sur un prisme et un miroir plan. Le très bon accord entre les deux méthodes démontre la précision avec laquelle la polarimétrie moléculaire détermine complètement l'état de polarisation quelconque d'un rayonnement quand les conditions instrumentales et statistiques sont réunies.

Etat de Polarisation	Polarimétrie Moléculaire				Polarimétrie Optique			
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Verticale	-0.97	-0.03	0.00	0.03	-0.97	-0.02	0.00	0.03
Horizontale	0.94	0.05	0.04	0.06	0.98	0.02	0.03	0.02
LCP	-0.07	0.02	-0.99	0.01	0.00	0.07	-0.99	0.01
Elliptique 1	-0.02	-0.90	-0.36	0.03	-0.04	-0.90	-0.35	0.04
Elliptique 2	-0.01	-0.86	-0.32	0.08	-0.03	-0.90	-0.30	0.05
Multi-B	0.06	0.94	±0.33	« 0 »	0.14	0.94	-0.32	0.00

Tableau IV-2 : Comparaison des paramètres de Stokes, caractérisant différents états de polarisation incidents, mesurés par la polarimétrie moléculaire (à gauche) et le polarimètre optique VUV installé sur la ligne DESIRS (à droite). Multi-B fait référence à une mesure en mode « *multibunch* » pour lequel seule l'amplitude du s_3 peut être déduite de s_1 et s_2 à condition que la lumière soit totalement polarisée (cf. partie IV-3.3). Les barres d'erreur absolues sont estimées à 0.02 et 0.01 pour les méthodes moléculaire et optique respectivement.

Les barres d'erreur absolues associées à la détermination des paramètres de Stokes par le polarimètre optique sont estimées à 0.01. Elles incluent la dispersion sur la mesure du signal lumineux et les erreurs systématiques liées à la qualité de la coaxialité des deux éléments tournant et aux barres d'erreur des constantes optiques du polarimètre.

Les mesures de PID, discutées ici pour établir la méthode de polarimétrie moléculaire, correspondent chacune à l'acquisition d'environ 10^5 événements coïncidents (N^+ , e), conduisant à des erreurs statistiques absolues typiques de 0.02 pour chaque paramètre de Stokes. Par comparaison avec les résultats de la polarimétrie optique, nous estimons que, dans les conditions expérimentales de ces mesures, les erreurs systématiques induites par l'influence de la fonction d'appareil sur la détermination des MFPADs sont négligeables.

Finalement, une fois l'ensemble des paramètres de Stokes extrait, nous reconstruisons les ellipses de polarisation du rayonnement incident, comme illustré sur la figure ci-dessous.

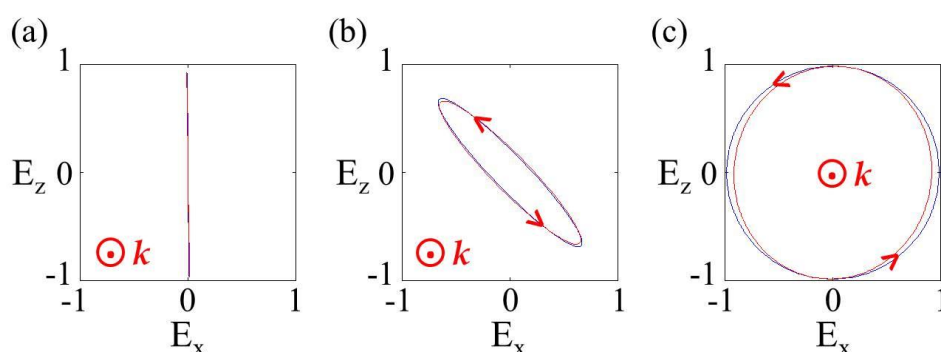


Figure IV-10 : Ellipses de polarisation reconstruites à partir des paramètres de Stokes mesurés par la polarimétrie moléculaire (en rouge) et le polarimètre optique installé sur la ligne DESIRS (en bleu), pour les trois états de polarisation de la Figure IV-5.

IV-3.3 Compléments de la méthode

Dans cette partie, nous discutons trois situations plus restrictives de la méthode de polarimétrie moléculaire impliquant l'utilisation du mode « *multibunch* » du synchrotron SOLEIL, la mesure d'événements non coïncidents et l'étude de réactions de PI de cibles atomiques, qui ont en commun le fait de ne pas impliquer de référentiel moléculaire.

Au regard du nombre de synchrotrons opérationnels dans le monde, il est intéressant de préciser l'impact de la très haute cadence de ces sources sur la technique de polarimétrie moléculaire. Prenons comme exemple le synchrotron SOLEIL, auprès duquel nous avons réalisé nos expériences. Nous rappelons que les modes disponibles sont le « *1-bunch* » + « *8-bunch* » dits modes à « structure temporelle », et le mode « *multibunch* ». Ce dernier, du fait de son taux de répétition très élevé, ne permet pas la mesure du temps de vol du photoélectron et par conséquent empêche la détermination de la composante V_{ze} de son vecteur vitesse. Bien que cela se traduise par une perte de résolution sur son énergie cinétique, illustrée sur la Figure IV-11, il est encore possible d'opérer une bonne sélection d'un processus possédant un paramètre d'asymétrie β_{N+} de l'ion fragment non nul.

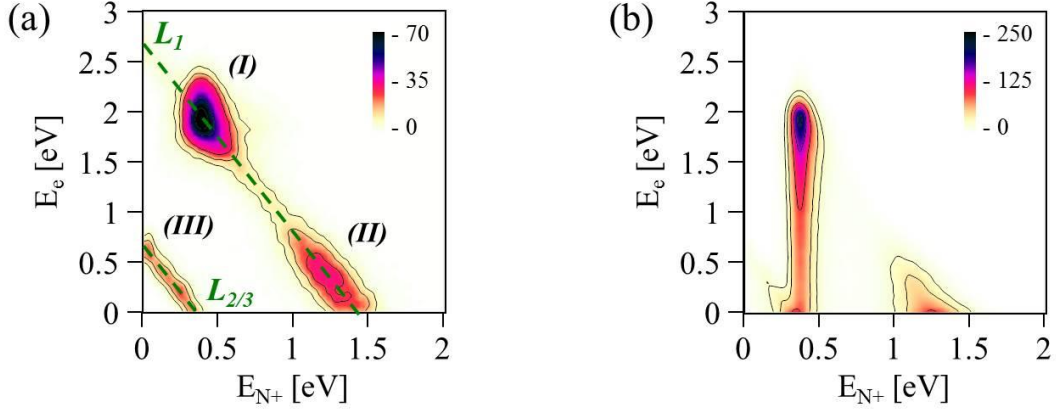


Figure IV-11 : KECD du processus (I) obtenu au synchrotron SOLEIL en mode « structure temporelle » (a), et en mode « multibunch » (b).

Dans ces conditions, la mesure d'un événement coïncident (N^+ , e) se résume aux quantités $(V_{xi}, V_{yi}, V_{zi}, V_{xe}, V_{ye})$ qui ne sont pas suffisantes pour aboutir à la MFPAD $I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma)$. Néanmoins, la distribution angulaire des ions N^+ dans le référentiel du laboratoire $I(\chi, \gamma)$ reste accessible, puisque la détermination de leur vecteur vitesse est complète, et fournit les paramètres s_1 et s_2 . Pour une lumière totalement polarisée, $s_4 = 0$, il est alors possible de déduire l'amplitude, et seulement l'amplitude, de s_3 en utilisant la relation (IV.18). Dans le Tableau IV-2, la ligne Multi-B fait référence à une mesure enregistrée en mode « multibunch » pour laquelle la norme de s_3 , symbolisée par « \pm », est déduite de s_1 et s_2 en supposant s_4 nul. Cette hypothèse est vérifiée par la mesure optique.

Comme nous le faisons remarquer plus haut, l'obtention de s_1 et s_2 ne requiert pas la coïncidence : la mesure seule de la distribution angulaire de l'ion fragment, ou du photoélectron à condition que son temps de vol soit mesurable, dans le laboratoire est suffisante. Et, tout comme dans le cas mentionné ci-dessus, la possibilité de déduire l'amplitude du s_3 ne dépendra que du caractère totalement polarisé ou non de la lumière. Cependant, il est important de souligner que l'absence de coïncidence empêche toute cartographie des processus et par conséquent toute sélection (cf. Figure II-8 du Chapitre II). Dans la réaction prototype présentée précédemment, la séparation des processus (I), (II) et (III) serait rendue impossible et l'analyse des ions N^+ porterait sur l'ensemble de ces processus. De plus, s'il est toujours possible de sélectionner l'ion souhaité par sa masse, et donc son temps de vol, il devient impossible d'isoler les électrons issus d'un ion en particulier, et l'analyse concernera dans ce cas la totalité des électrons détectés.

Enfin, revenons à des mesures en coïncidence et considérons une expérience où la cible dans le jet supersonique est un gaz atomique. Là encore, en l'absence intrinsèque de référentiel moléculaire, la détermination de l'état de polarisation de la lumière se limitera à s_1 et s_2 . La question qu'il est légitime de se poser maintenant est pourquoi se contenter d'une détection limitée lorsqu'on peut faire une mesure complète au sens de la coïncidence sur des

molécules ? La réponse dépend bien évidemment du contexte expérimental. Comme nous le verrons dans le Chapitre V, consacré à l'étude de la polarisation du rayonnement issu de la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG), la « faible » cadence des sources lasers fonctionnant au kHz est très contraignante vis-à-vis des mesures en coïncidence car elle impose des temps d'acquisition de plusieurs heures. Aussi, il peut être intéressant de faire des mesures sur des systèmes atomiques pour lesquels la section efficace de photoionisation est nettement plus élevée que la section efficace de photoionisation dissociative de molécules. Dans ce travail, les mesures complètes sur la molécule NO ont été renforcées par des mesures sur des atomes d'hélium. Dans ces expériences, la coïncidence est cruciale pour sélectionner les électrons corrélés aux atomes d'hélium, dont l'émission est fortement anisotrope ($\beta_e \approx 2$) et permet une détermination sensible de s_1 et s_2 .

Ces mesures basées uniquement sur l'émission dans le référentiel du laboratoire, n'accédant donc qu'aux paramètres de Stokes s_1 et s_2 , s'apparentent à des mesures de polarimétrie optique utilisant les lois de Malus.

IV-4 Application à la caractérisation d'une ligne de lumière fonctionnant dans le domaine des X mous

Dans un second temps, nous avons utilisé ce nouvel outil pour caractériser le rayonnement délivré par la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL, opérant dans le domaine des X mous où la polarimétrie optique conventionnelle est très contraignante. Il est à noter que ce sont les premières mesures réalisées visant à définir complètement la polarisation de la lumière fournie sur cette ligne. Pour cela, et afin de sonder toute la gamme d'énergie accessible sur PLEIADES, nous avons étudié la PID des molécules CO, NO, CS₂, CF₄ et SF₆, respectivement excitées aux seuils d'ionisation C(1s), N(1s), O(1s), S(2p), F(1s), avec diverses polarisations linéaires et circulaires incidentes. L'ensemble des mesures réalisées est récapitulé dans le Tableau IV-3, dans lequel « *Tilted* » fait référence à une polarisation linéaire inclinée de 54.7° par rapport à la verticale et décrite par le vecteur de Stokes (1, 0.33, 0.94, 0). La méthode de polarimétrie moléculaire est illustrée ici sur les réactions de PID des molécules diatomiques CO et NO, induites en couche K au seuil O(1s) par des photons d'énergie $h\nu = 550.5$ eV.

Energie de photon [eV]	Molécule Cible	Seuil d'ionisation [eV]	Polarisation
178	CS ₂	S(2p _{3/2}) = 169.98 S(2p _{1/2}) = 171.17	LH, LV, LT, RCP, LCP
302	CS ₂	IP(C _{1s}) = 293.1	LH, RCP
	CO	IP(C _{1s}) = 293.13	LH, LV, LT, RCP, LCP
416	NO	IP(N _{1s} ³ Π) = 410.34 IP(N _{1s} ¹ Π) = 411.81	LH, LV, LT, RCP, LCP
550.5	NO	IP(O _{1s} ³ Π) = 543.32 IP(O _{1s} ¹ Π) = 543.83	LH, LV, LT, RCP, LCP
	CO	IP(O _{1s}) = 542.54	LH, LV, LT, RCP
704	CF ₄	IP(F _{1s}) = 695.5	LH, LV, LT, RCP, LCP
	SF ₆	IP(F _{1s}) = 695.04	LH

Tableau IV-3 : Bilan des mesures réalisées pour qualifier la ligne PLEIADES précisant les énergies de photon, les molécules cibles pour les réactions de PID (et la couche interne excitée) et les polarisations utilisées : linéaires horizontale (LH), verticale (LV) et inclinée de 54.7° par rapport à la verticale (LT pour *Tilted*), et circulaires gauche (LCP) et droite (RCP).

Rappelons que dans le cas d'une excitation en couche interne, la photoionisation produit un ion moléculaire dans un état relativement excité et s'accompagne d'une relaxation par déclin Auger, où l'émission d'un ou plusieurs électrons Auger mène à la formation d'un ion moléculaire multichargé qui se dissociera. La Figure IV-12 représente les diagrammes bidimensionnels TOF-TOF associés aux événements coïncidents (C^{p+}, O^{q+}, e) et (N^{p+}, O^{q+}, e), où e désigne le photoélectron, et les charges p et q valent 1 ou 2 (cf. Chapitre II).

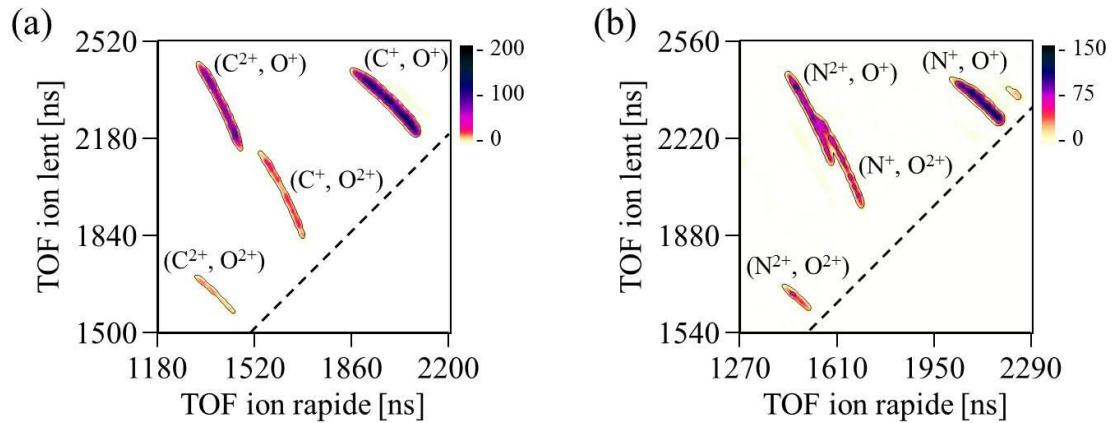
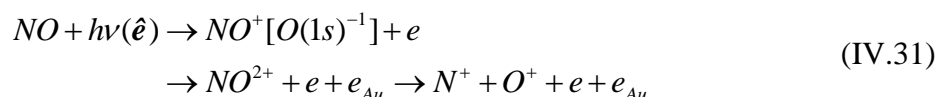
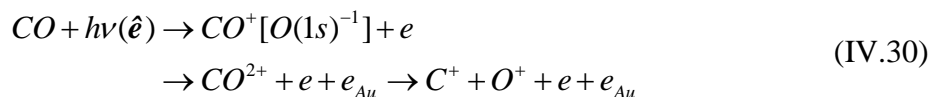


Figure IV-12 : Diagrammes bidimensionnels TOF-TOF associés aux événements coïncidents (C^{p+}, O^{q+}, e) pour la molécule CO (a), et (N^{p+}, O^{q+}, e) pour la molécule NO (b). La ligne en pointillé est la droite d'équation TOF ion lent = TOF ion rapide.

Bien que les événements (C⁺/N⁺, O²⁺, e) et (C²⁺/N²⁺, O⁺, e) contiennent les mêmes informations angulaires, qui ne dépendent *a priori* pas du déclin Auger ni de la dissociation qui s'en suit, nous ne nous intéresserons dans cette partie qu'aux processus dominants

produisant les triplets (C^+ , O^+ , e) et (N^+ , O^+ , e) issus de la fragmentation des ions moléculaires doublement chargés CO^{2+} et NO^{2+} , pour lesquels la photoionisation est suivie par l'émission d'un seul et unique électron Auger e_{Au} :



A charges égales, les ions C^+ , plus légers, sont plus rapides et toujours détectés avant les ions O^+ , de sorte que la diagonale (C^+ , O^+) est bien symétrique. On remarque qu'il n'en est pas de même pour celle associée aux couples (N^+ , O^+) qui semble même incomplète. Ceci s'explique par une différence de masse plus faible entre les ions N^+ et O^+ à l'origine d'un recouvrement entre leur distribution de TOF : les ions O^+ émis dans la direction du détecteur arrivent avant, et sont donc plus rapides au sens de la détection, les ions N^+ émis dans la direction opposée au détecteur. Pour s'affranchir de ce problème, nous appliquons un filtre dans le traitement pour ne garder que les événements (N^+ , O^+ , e) pour lesquels l'ion N^+ est émis dans le demi-espace dirigé vers le détecteur des ions [33]. Cette collection des ions N^+ dans un angle solide de 2π , tout en maintenant une collection complète 4π des photoélectrons, assure une bonne détermination des MFPADs puisque toutes les orientations possibles de l'axe moléculaire et toutes les directions d'émission du photoélectron sont mesurées de manière équiprobable, sans introduire de discrimination expérimentale.

La PID des petites molécules polyatomiques telles que CS_2 , CF_4 , ou SF_6 donne lieu à un plus grand nombre de voies de fragmentation à deux ions. Les possibilités liées à leur exploitation seront discutées dans un autre contexte.

IV-4.1 PID de CO et NO au seuil $O(1s)$: $h\nu = 550.5$ eV

Pour les processus de PID des molécules CO et NO, induits en couche interne K de l'atome d'oxygène à une énergie de photon de 550.5 eV, nous disposons comme référence des résultats des mesures de MFPAD réalisées précédemment par l'équipe « Corrélations Vectorielles » à BESSY (Berlin), en très bon accord avec les calculs de photoionisation moléculaire mis en œuvre par R. R. Lucchese et R. Montuoro [24,33]. Ces deux systèmes présentent les propriétés angulaires requises pour la polarimétrie moléculaire, à savoir des paramètres d'asymétrie non nuls, $\beta_{C^+} \approx 0.5$ et $\beta_{N^+} \approx 0.85$ respectivement, et un fort dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire.

Nous présentons dans le Tableau IV-4 les paramètres de Stokes obtenus dans ce travail par la polarimétrie moléculaire, pour ces réactions de PID induites dans les molécules CO et

NO à la même énergie de photon, et caractérisant un ensemble de polarisations préparées en tête de la ligne de lumière par différentes configurations de l'onduleur. Dans ces expériences, les états électroniques $^3\Pi$ et $^1\Pi$ de NO^+ , séparés de 510 meV [34] (cf. Tableau IV-3), ne sont pas résolus et sont regroupés dans l'analyse.

Etat de polarisation	$(\text{C}^+, \text{O}^+, e)$				$(\text{N}^+, \text{O}^+, e)$			
	s_1	s_2	s_3	s_4	s_1	s_2	s_3	s_4
Horizontale	1.02	0.00	0.01	0.00	0.91	0.02	0.01	0.09
Verticale	-0.85	0.03	0.04	0.15	-0.92	0.03	0.06	0.08
Tiltée	0.32	0.93	-0.08	0.01	0.23	0.83	-0.06	0.14
LCP					0.05	0.03	-0.93	0.07
RCP	0.13	0.04	0.87	0.12	0.08	0.04	0.96	0.04

Tableau IV-4 : Paramètres de Stokes caractérisant complètement divers états de polarisation préparés à $h\nu = 550.5$ eV, extraits de l'analyse des événements coïncidents $(\text{C}^+, \text{O}^+, e)$, à gauche, et $(\text{N}^+, \text{O}^+, e)$, à droite, issus respectivement des réactions de PID des molécules CO et NO induites au seuil $\text{O}(1s)$. L'erreur statistique absolue sur chaque paramètre de Stokes est de l'ordre de 0.05.

Les paramètres de Stokes s_1 et s_2 sont extraits de la distribution angulaire des ions fragments C^+ et N^+ dans le laboratoire, tandis que le paramètre s_3 est ici déduit de la comparaison du produit $s_3\text{CDAD}$ avec la théorie (Figure IV-14). Les Figure IV-13 et Figure IV-15 présentent les MFPADs théoriques, de référence, et réduites, mesurées pour différents états de polarisation incidents (voir les légendes), pour la PID des molécules CO et NO respectivement.

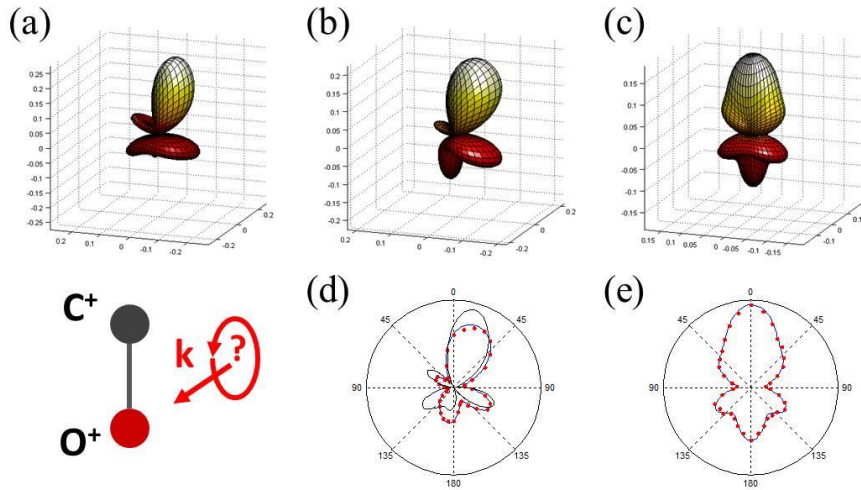


Figure IV-13 : MFPAD théorique de référence pour une polarisation circulaire (a) pour la PID de la molécule CO au seuil $\text{O}(1s)$, pour une orientation de la molécule perpendiculaire ($\chi = 90^\circ$) à la direction de propagation de la lumière. MFPADs réduites mesurées pour les états de polarisation RCP (b) et horizontale (c) du Tableau IV-4, et coupes correspondantes dans le plan de polarisation (d) et (e). Dans (d), le trait plein noir est la coupe de la MFPAD théorique.

Dans les deux cas, la théorie reproduit finement les caractéristiques angulaires des processus de photoionisation comme en témoignent les diagrammes d'émission (a) et (b). L'absence d'asymétrie gauche-droite dans les MFPADs réduites des Figure IV-13 (c) et Figure IV-15 (d) traduit le caractère linéaire de la polarisation, caractérisée par un paramètre s_3 nul. L'inversion de l'asymétrie entre les coupes (e) et (f) de la Figure IV-15 reflète un changement du signe de l'hélicité du rayonnement incident entre les deux mesures.

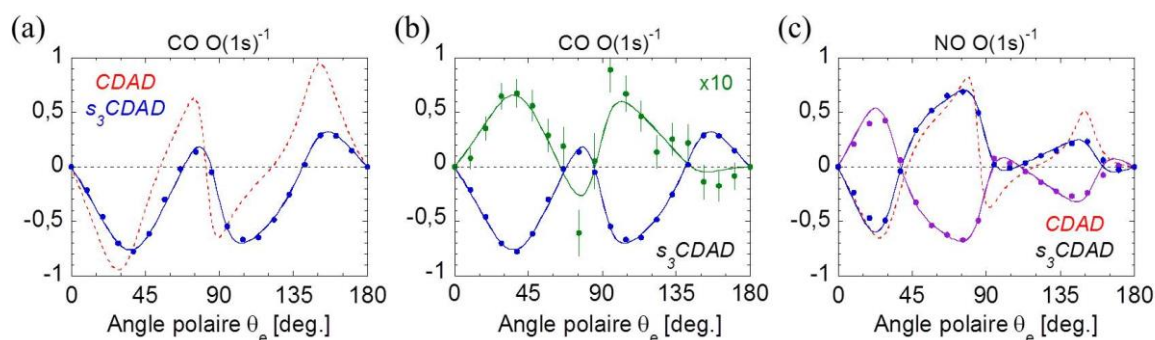


Figure IV-14 : CDAD théorique de référence (trait en pointillé rouge) et produits s_3 CDAD (bleu : RCP, vert : Tiltée, violet : LCP) pour les réactions de PID induites au seuil O(1s) des molécules CO (a) et (b), et NO (c).

Les paramètres de Stokes mesurés décrivent des états de polarisation qui correspondent dans l'ensemble aux polarisations de la lumière souhaitées. Ils mettent tout de même en évidence une légère ellipticité dans la polarisation tiltée, se traduisant par les oscillations de son produit s_3 CDAD synchrones avec celles de la polarisation circulaire droite (Figure IV-14 (b)).

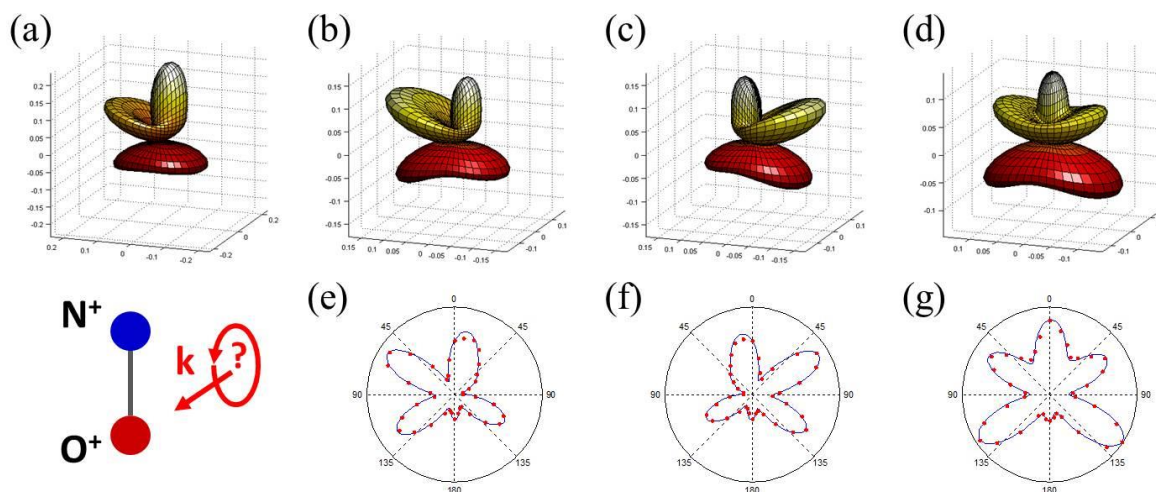


Figure IV-15 : MFPAD théorique de référence pour une polarisation circulaire (a) pour la PID de la molécule NO au seuil O(1s), pour une orientation de la molécule perpendiculaire ($\chi = 90^\circ$) à la direction de propagation de la lumière. MFPADs réduites mesurées pour les états de polarisation RCP (b), LCP (c) et verticale (d) du Tableau IV-4, et coupes correspondantes dans le plan de polarisation (e-g).

IV-5 Complete determination of the state of elliptically polarized light by electron-ion vector correlations

Cette méthode originale de « polarimétrie moléculaire » a fait l'objet d'une publication dans la revue *Physical Review A*.

Complete determination of the state of elliptically polarized light by electron-ion vector correlations

K. Veyrinas,^{*} C. Elkharrat, S. Marggi Poullain, N. Saquet, and D. Dowek,[†]*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (UMR 8214 CNRS-Université Paris Sud), Bâtiment 350, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex, France*

R. R. Lucchese

Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, USA

G. A. Garcia and L. Nahon

Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St. Aubin BP 48, 91192 Gif sur Yvette, France

(Received 1 August 2013; published 20 December 2013)

We propose a method, molecular polarimetry, applicable to an extended VUV–x-ray range, allowing us to determine the complete state of elliptically polarized light, including the challenging disentanglement of the circular and unpolarized components. It relies on the determination of the molecular frame photoelectron angular distributions derived from electron-ion velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules. The high accuracy of the full set of Stokes parameters determination has been established by comparison with data obtained in parallel with a VUV optical polarimeter used as a benchmark.

DOI: [10.1103/PhysRevA.88.063411](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.88.063411)

PACS number(s): 33.80.Eh, 33.55.+b, 07.60.Fs

I. INTRODUCTION

As a vectorial property of light, polarization is able to reveal fundamental geometrical and symmetry properties of matter. Circularly polarized light (CPL) defines a three-dimensional (3D) orientation in space so that it is sensitive to both intrinsic molecular chirality [1,2] and extrinsic chirality where the handedness is achieved by the combined system of photon and molecule [3–5]. The latter is illustrated, e.g., by the circular dichroism in the angular distribution (CDAD), which measures the variation of the molecular frame photoelectron angular distributions (MFPADs) of an achiral molecule when exposed to left- or right-handed CPL [6–11]. Reciprocally, matter may probe the polarization of incident light. The simplest example is that of PADs of atoms in photoionization (PI) induced by linearly polarized light which presents an anisotropy, encapsulated in the asymmetry parameter β_e , whose intensity scales with the degree of polarization ([12] and references therein). This was confirmed by Takahashi *et al.* [13], who probed the linearly polarized components of light, by measuring the PADs using a velocity imaging analyzer in the PI of He, and provided a direct comparison with an optical method based on a single rotating multilayer polarizer.

With the unprecedented performance of novel VUV and x-ray sources, such as high harmonic generation (HHG), free-electron lasers (FELs), or third generation synchrotron radiation (SR), more experiments relying on light-matter interaction call for an accurate knowledge of the polarization state of the incident or emitted light in order to understand and normalize CD data [14], as well as to optimize the production of CPL and unravel possible distortions due to the light generation process itself or to the optics used to shape the beam [15,16].

There is therefore a crucial need for *in situ* polarimetry providing an accurate full polarization ellipse determination.

This is usually achieved by optical methods using sophisticated *in vacuo* polarimeters based upon reflections on mirrors in the VUV range [17] or reflections and transmission on multilayers in soft-x-ray range dedicated ellipsometers [18], providing the normalized Stokes parameters (s_1 , s_2 , s_3) which characterize the linear (s_1 , s_2) and circular (s_3) polarized intensities [19]. However, such polarimeters operate in general only at a few selected wavelengths [20], so that their use appears limited especially as realization and characterization [21] of optics in such ranges are very challenging. Another method consists of transforming short-wavelength radiation into UV-visible radiation using, e.g., resonance absorption in the VUV range and subsequent fluorescence [22,23].

Several alternative polarimetry techniques are based upon the measurement of the intensity of various types of CD on a reference sample. This is for instance the case of x-ray magnetic CD (XMCD) which can provide quite accurate values of s_3 , and only s_3 , [24] at a few selected photon energies in the soft-x-ray range corresponding to absorption edges of the considered material.

Nonoptical methods aiming at the determination of the full polarization ellipse, and especially the challenging disentanglement of the circular and unpolarized components, require to set a handedness in the probe system and to measure a CD effect. In one-photon PI of atoms or achiral molecules, it is achievable if three noncoplanar vectors can be defined. In the pioneering scheme of Lörch *et al.* [25] addressing PI of atoms, an angle-resolved photoelectron–Auger-electron coincidence setup allowed them to extract all Stokes parameters for partially polarized soft-x-ray light. This method, restricted to inner-shell ionization involving Auger decay, requires a precise knowledge of the PI matrix elements including their relative phases. A recent theoretical study predicting a CD in photoelectron spectra structured by the sidebands in IR laser-assisted XUV short-pulse PI of atoms [26], also pointed out that this effect could be used for measuring circular polarization of x rays.

^{*}kevin.veyrinas@u-psud.fr[†]danielle.dowek@u-psud.fr

In this paper, we present an original molecular polarimetry (MP) method relying on dissociative photoionization (DPI) of simple molecules valid over the whole range from VUV to x-ray wavelengths [27,28]. It is based upon the analysis of the $(\mathbf{V}_{i+}, \mathbf{V}_e, \mathbf{k})$ noncoplanar vector correlation, where \mathbf{V}_{i+} and \mathbf{V}_e are the coincident electron-ion velocity vectors and \mathbf{k} is the light propagation axis. By comparison with data obtained in parallel using an *in situ* insertable VUV optical polarimeter [29], we show that indeed a molecule is able to accurately disclose the full polarization ellipse and absolute rate of polarization of an incoming photon, even in the case of a general elliptical polarization.

II. EXPERIMENTAL METHOD

The polarization state of the light is described by the four normalized Stokes parameters (s_1, s_2, s_3, s_4) [19]. $\sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$ and $s_4 = 1 - \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$ represent the intensity of the polarized and unpolarized components respectively.

Experiments were performed on the DESIRS VUV beam-line at SOLEIL [30], equipped with a variable polarization undulator able to produce any tailored polarization ellipse, and using the vector correlation (VC) method [31], which consists of measuring in coincidence the emission velocity vectors of the ion fragment and the photoelectron resulting from each single DPI event. Briefly, the interaction region located at the center of the VC double velocity spectrometer [32,33] is defined by the intersection between a supersonic molecular beam and the elliptically polarized SR (\mathbf{k} propagation vector along the y axis; see Fig. 1).

Ions and electrons are guided to their respective time and position sensitive detectors by a dc electric field \mathbf{E} coupled to a set of focusing electrostatic lenses, such that a 4π collection of both particles is ensured. The \mathbf{V}_{i+} ion fragment and \mathbf{V}_e electron vectors are derived from their impact positions and time of flights. Note that this 3D electron-ion imaging requires

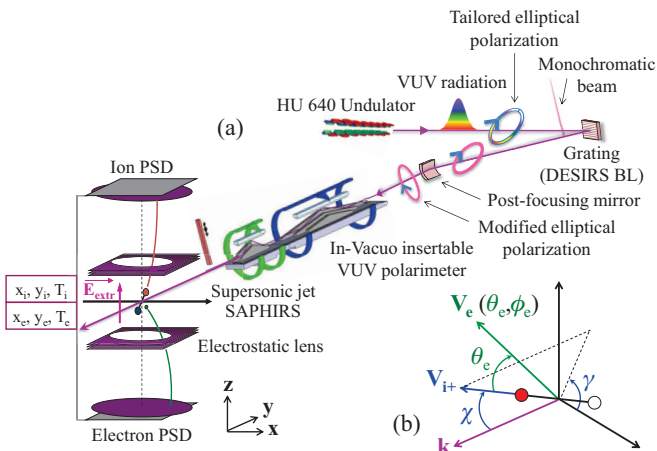


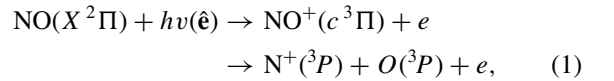
FIG. 1. (Color online) Scheme of the experimental setup including the optical VUV polarimeter and the VC spectrometer acting as molecular polarimeter (a). Sketch of the $\mathbf{V}_{i+}(\chi, \gamma)$ and $\mathbf{V}_e(\theta_e, \phi_e)$ velocity vectors and emission angles in the laboratory (ion) and molecular frame (electron), respectively (b).

that the SR is operated in the temporal structure mode of SOLEIL (147-ns period, 50-ps pulse width), although more limited information is obtained using the quasi-cw multibunch mode as discussed below.

Just upstream from the VC setup, with no optics in between, sits the insertable *in situ* VUV optical polarimeter [29]. It is based upon two co-axially rotating elements, acting respectively as a dephaser and an analyzer by reflexions on a prism and a flat mirror. The measurement of the modulated transmitted flux as a function of the two azimuthal angles of the rotating elements provides the four Stokes parameters without any prior knowledge of the optical properties of the polarimeter. The optical polarimetry (OP) measurements were made, *in vacuo*, just before the VC measurements, which were carried out by simply removing the prisms from the beam.

III. RESULTS

We demonstrate the MP method by studying the benchmark DPI reaction of the NO molecule induced at a photon excitation energy of $h\nu = 23.65$ eV:



leading to ion fragment and photoelectron kinetic energies of ~ 0.4 eV and ~ 1.9 eV respectively [31,33]. This process was chosen because (i) the dominant parallel character ($\Delta\Lambda = 0$) of the electric dipole transition (1) results in a significant N^+ emission anisotropy characterized by an asymmetry parameter $\beta_{\text{N}^+} \approx 1$ [31]; (ii) the CDAD is significant [10]. The (N^+, e) coincident events attributed to reaction (1) are selected using the electron-ion kinetic-energy correlation diagram (KECD) derived from the scalar analysis of the $(\mathbf{V}_{\text{N}^+}, \mathbf{V}_e, \mathbf{k})$ vector correlation [31]. Figure 2(a) displays three 2D histograms of these events as a function of the V_{xi} and V_{zi} components of the N^+ velocity in the polarization plane perpendicular to the propagation axis \mathbf{k} , obtained for

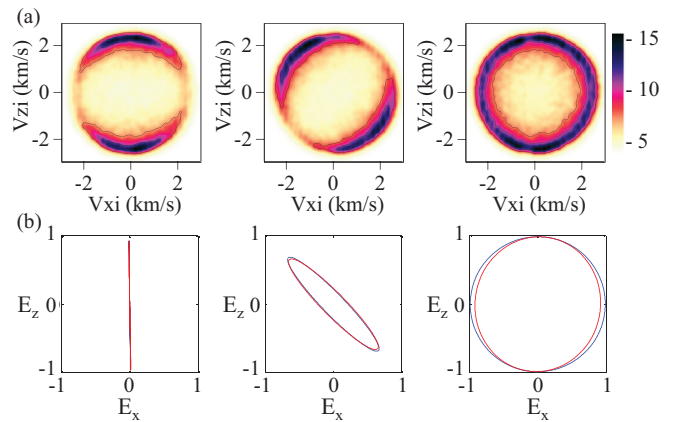


FIG. 2. (Color online) (V_{xi}, V_{zi}) 2D histograms of the (N^+, e) events for reaction (1) for three selected polarization states of the light (see text) (a) and corresponding (E_x, E_z) normalized polarization ellipses retrieved by optical (OP: blue) and molecular (MP: red) polarimetry (b).

three selected polarization states of the incident light. They reveal unambiguously the direction of the main axis of the polarization ellipse along the z axis, tilted at 45° relative to the z axis, or the circular (or totally unpolarized) character of the polarization.

$$\begin{aligned}
 I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma) = & F_{00}(\theta_e) + F_{20}(\theta_e) \left[-\frac{1}{2} P_2^0(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_0^+(\chi) \right] \\
 & + F_{21}(\theta_e) \left\{ \left[-\frac{1}{2} P_2^1(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_1^+(\chi) \right] \cos(\phi_e) + t_2(\gamma) Q_1^-(\chi) \sin(\phi_e) \right\} \\
 & + F_{22}(\theta_e) \left\{ \left[-\frac{1}{2} P_2^2(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_2^+(\chi) \right] \cos(2\phi_e) + t_2(\gamma) Q_2^-(\chi) \sin(2\phi_e) \right\} - s_3 F_{11}(\theta_e) P_1^1(\cos \chi) \sin(\phi_e)
 \end{aligned}$$

with $t_1(\gamma) = s_1 \cos(2\gamma) - s_2 \sin(2\gamma)$
 $t_2(\gamma) = s_1 \sin(2\gamma) + s_2 \cos(2\gamma)$ and

$$Q_N^\pm(\chi) = \frac{3}{(2-N)!} \{ (-1)^N [\cos(\chi/2)]^{2+N} [\sin(\chi/2)]^{2-N} \pm [\cos(\chi/2)]^{2-N} [\sin(\chi/2)]^{2+N} \}. \quad (2)$$

Here the angles (θ_e, ϕ_e) and (χ, γ) define the emission direction of the photoelectron in the molecular frame and of the ion in the laboratory frame, respectively, as sketched in Fig. 1. The five one-dimensional $F_{LN}(\theta_e)$ functions are expressed in terms of the dipole matrix elements of the PI reaction [10], and P_L^N are the Legendre polynomials.

The evaluation of the Stokes parameters proceeds in two steps. First, after summing over the photoelectron emission angles, the $I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma)$ angular distribution (2) reduces into the $I(\chi, \gamma)$ ion fragment angular distribution in the laboratory frame given in Eq. (3):

$$\begin{aligned}
 I(\chi, \gamma) \\
 = C \left(1 + \beta_{N^+} \left[-\frac{1}{2} P_2^0(\cos \chi) + \frac{1}{4} t_1(\gamma) P_2^2(\cos \chi) \right] \right). \quad (3)
 \end{aligned}$$

Such 2D histograms are displayed in Fig. 3 for the three polarizations involved in Fig. 2(a). The Fourier analysis of the

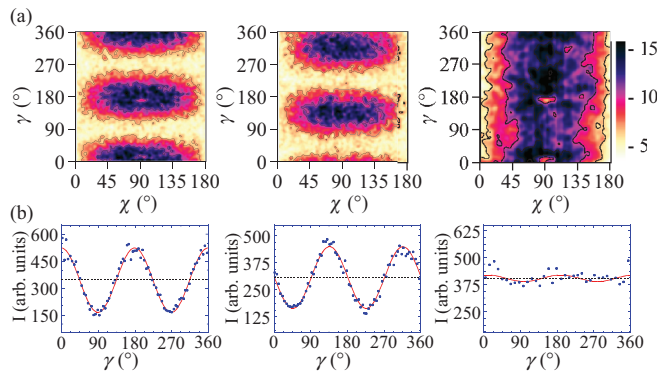


FIG. 3. (Color online) $I(\chi, \gamma)$ histograms of the events for the three polarization states of the light described in the text (a) and corresponding $I(\gamma)$ N^+ ion fragment azimuthal angle distributions, corresponding to the projection of the $I(\chi, \gamma)$ distributions onto the vertical axis; the phase shifts observed in the azimuthal dependence of the intensity distribution reflect different sets of s_1 and s_2 Stokes parameters (b).

Beyond this first qualitative evidence of polarization properties, the determination of the Stokes parameters relies on the analysis of the $I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma)$ MFPAD whose general expression for ionizing elliptically polarized light is written as [10,28]:

two projections of this histogram enables us to determine the s_1 and s_2 Stokes parameters and the corresponding statistical error bars, provided that the β_{N^+} asymmetry parameter also determined in the analysis is nonzero.

If we now progress in the analysis of Eq. (2) we note that, ignoring the γ ion fragment azimuthal dependence, the $I(\theta_e, \phi_e, \chi)$ distribution is formally identical to the general form of the MFPAD for PI of a linear molecule induced by circularly polarized light [10,34], except for the circular dichroism term F_{11} which is here multiplied by the Stokes parameter s_3 . Therefore, the product $s_3 \cdot F_{11}$ is the measured mixed quantity and the determination of the s_3 Stokes parameter relative to the circularly polarized part of the light requires the knowledge of the F_{11} function for the studied process, from an independent experiment or calculation. For simplicity we choose here to present the results in terms of the dimensionless CDAD(θ_e) function (4), proportional to F_{11} , which characterizes the MF photoemission in the polarization half plane ($\phi_e = 90^\circ$) when the molecular axis is perpendicular to the light propagation axis ($\chi = 90^\circ$). In this plane, it is defined as the relative variation of the $I(\theta_e, \phi_e = 90^\circ, \chi = 90^\circ)$ MFPAD when the helicity h of the light is changed from $+1$ (left-handed CPL) to -1 (right-handed CPL) [35]:

$$\begin{aligned}
 \text{CDAD}(\theta_e) &= \frac{I_{+1} - I_{-1}}{I_{+1} + I_{-1}} \\
 &= \frac{2F_{11}(\theta_e)}{2F_{00}(\theta_e) + \frac{1}{2}F_{20}(\theta_e) + 3F_{22}(\theta_e)}. \quad (4)
 \end{aligned}$$

CDAD(θ_e) can also be obtained from the left-right emission asymmetry in the polarization plane ($\phi_e = 90^\circ$ or 270°), $\frac{I_{90} - I_{270}}{I_{90} + I_{270}}$, for a pure CPL ($h = +1$). In the case of an elliptically polarized light characterized by a s_3 Stokes parameter, this quantity is equal to $-s_3 \cdot \text{CDAD}(\theta_e)$. Figure 4 displays a comparison between the CDAD measured in an experiment performed with pure left-handed CPL ($s_3 = -1$, used as a reference), the product $-s_3 \cdot \text{CDAD}$ corresponding to the unknown polarization named ‘‘Elliptic 1’’ in Table I and computed CDAD based on multichannel Schwinger configuration

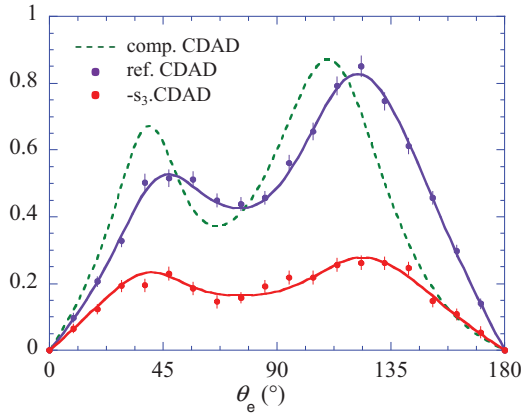


FIG. 4. (Color online) Measured reference CDAD for reaction (1) using pure left-handed CPL with $s_3 = -1$ (violet dots), $-s_3$ -CDAD measured for the “Elliptic 1” polarization in Table I (red dots), and MCSCI computed CDAD convoluted with the apparatus function (green dashed line). The violet and red lines are derived from a Legendre polynomial fit of the measured F_{LN} functions [36] which also provides the statistical error bars.

interaction calculations [10], convoluted with the apparatus function. The value of the unknown s_3 parameter, here $s_3 \approx -0.36$, is readily deduced by fitting the measured $-s_3$ -CDAD by the reference CDAD. Although experiment and theory are in quite good qualitative agreement, we note that using the calculation as a reference here would not provide such a precise determination of s_3 .

Table I displays the Stokes parameters measured using the MP and the optical methods, with the s_4 component is given by $s_4 = 1 - \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$. The corresponding polarization ellipses for various polarization states of the incoming light are displayed in Fig. 2(b). Both expressions of the results show that the outcome of the MP method is in very good agreement, especially regarding the s_3 parameter, with the results obtained using the *in situ* VUV optical polarimeter, even in the case of a small intentionally produced unpolarized contribution (Elliptic 2).

We estimate the absolute error bars of the optical polarimetry method to be as low as 0.01, as deduced from the quality of the least-squares fit to the data, including the dispersion on the photon signal measurements and systematic errors which would deviate experimental points from the ideal behavior such as co-axiality of the rotating motions of the polarimeter [29] and error bars on the polarimeter optical constants. Such error bars appear to be realistic considering the high s_1 values

of ± 0.99 as measured in the most trivial cases of pure linear polarization (horizontal and vertical) very close to the expected ± 0.99 to ± 1.00 values [30]. As for the molecular polarimetry method, the precision in the determination of the Stokes parameters results from two components due to statistical and systematic errors, the latter being defined as the influence of the apparatus function onto the measured F_{LN} functions and CDAD. Typical statistical error bars for the data reported in Table I, each measurement corresponding to the acquisition of about 10^5 (N^+, e) events for the studied process in 40 min, are of the order of 0.02. The comparison of the Stokes parameters MP values with those obtained by the optical method indicates that systematic errors must be negligible in present conditions. More generally, minimizing systematic errors in the design of a specific instrument for polarimetry metrological purposes can be optimized based on Monte Carlo simulation of the particle trajectories for a given geometry of the spectrometer, taking into account the characteristics of the interaction region and the temporal and spatial resolutions of the detection system.

At other photon energies in the VUV range, the method is readily applicable if one selects a target molecule for which DPI is an opened channel, producing photoelectron of kinetic energy in the 0–15-eV range allowing for a complete MFPAD determination. This energy maximal value depends on the scheme of the spectrometer, and would be larger if one uses, e.g., detectors of larger diameter, or a COLTRIMS setup: this is to be considered when building up a prototype dedicated instrument. In the x-ray regime where inner-shell ionization occurs, DPI strongly dominates so that the only issue is to select a target which contains atoms with inner-shell photoionization thresholds leading to the production of several eV photoelectrons [27].

Finally, it is worth discussing the outcome of the MP method when the synchrotron is run in the “multibunch mode” which precludes measuring the photoelectron V_{ze} component. This causes a loss in electron energy resolution and prevents the access to the complete MFPAD. Based on the achieved information for each coincident DPI event, consisting of the five (V_{xi} , V_{yi} , V_{zi} , V_{xe} , V_{ye}) quantities, one can still operate a relevant selection of processes satisfying the condition of a nonzero ion fragment asymmetry parameter. The corresponding $I(\chi, \gamma)$ histogram enables extraction of the s_1 and s_2 Stokes parameters. Note that ion fragment 3D momentum imaging which provides the $I(\chi, \gamma)$ histogram can also be achieved in noncoincidence experiments, i.e., ignoring the electron detection. The magnitude of the s_3 parameter, in such restricted conditions, can then be obtained when the light is fully polarized, i.e., $s_4 = 0$.

TABLE I. Stokes parameters determined by (left) molecular polarimetry and (right) the VUV optical polarimeter. Multi-B refers to a measurement recorded using the “multibunch mode”: in this case the magnitude of s_3 can be deduced from s_1 and s_2 , assuming that s_4 is equal to 0 (see text).

	s_1	s_2	s_3	s_4		s_1	s_2	s_3	s_4
Vertical	−0.97	−0.03	0.00	0.03		−0.97	−0.02	0.00	0.03
Pure CPL	−0.07	0.02	−0.99	0.01		0.00	0.07	−0.99	0.01
Elliptic 1	−0.02	−0.90	−0.36	0.03		−0.04	−0.90	−0.35	0.04
Elliptic 2	−0.01	−0.86	−0.32	0.08		−0.03	−0.90	−0.30	0.05
Multi-B	0.06	0.94	± 0.33			0.14	0.94	−0.32	0

IV. CONCLUSION

In conclusion, we have reported and validated, by comparing with data obtained with an optical polarimeter used as a benchmark, an original MP method based on the analysis of MF photoemission in a DPI reaction, which encapsulates the full polarization state of the incoming photon. Indeed, both methods give access to the relative phase of the incoming light components either with the dephazer optical element, or via the determination of the F_{11} /CDAD dynamical parameters and comparison with a pure CPL reference in MP. This approach possesses three very attractive features: Giving access to the full polarization ellipse allows the complete disentanglement of s_3 and s_4 . Second, since an increasing number of imaging devices are equipping end stations of SR or HHG and FELs short-wavelength sources, it becomes more accessible and easier to implement. Finally, this method is completely tunable and universal since it can be applied to any wavelength range, selecting adequately relevant ionization thresholds. Several applications of the MP method are foreseen, such as setting up

dedicated apparatus to characterize VUV and x-ray sources (SR, FELs, and HHG) and control the stability of their polarization properties [16], or address physical issues where the light polarization state is a fingerprint of, e.g., symmetry breaking in the generating medium [15].

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the SOLEIL general staff for running smoothly the facility and to J. F. Gil for technical help on the beamline. We gratefully acknowledge the contribution of M. Lebech, P. Billaud, and Y. J. Picard to experiments, S. Lupone for technical support, and J. C. Houver for the development of data analysis software. R.R.L. acknowledges the support of the Office of Basic Energy Sciences, US Department of Energy, and of the Robert A. Welch Foundation (Houston, TX) under Grant No. A-1020. The support of the PICS (Programme International de Coopération Scientifique CNRS No. 2008-046T) and the Triangle de la Physique (MOF-MPI No. 2013-0569T) is gratefully acknowledged.

-
- [1] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004).
 - [2] N. Berova, K. Nakanishi, and R. Woody, *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Wiley-VCH, New York, 2000).
 - [3] R. L. Dubs, S. N. Dixit, and V. McKoy, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1249 (1985).
 - [4] N. A. Cherepkov, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 344 (1982); N. A. Cherepkov and V. V. Kuznetsov, *Z. Phys. D* **7**, 271 (1987).
 - [5] G. Schönhense, *Phys. Scr.* **T31**, 255 (1990).
 - [6] K. L. Reid, *Mol. Phys.* **110**, 131 (2012).
 - [7] S. Motoki, J. Adachi, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 063003 (2002).
 - [8] T. Jahnke *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 073002 (2002).
 - [9] O. Gessner, Y. Hikosaka, B. Zimmermann, A. Hempelmann, R. R. Lucchese, J. H. D. Eland, P. M. Guyon, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 193002 (2002).
 - [10] M. Lebech *et al.*, *J. Chem. Phys.* **118**, 9653 (2003).
 - [11] D. Doweck, J. F. Perez-Torres, Y. J. Picard, P. Billaud, C. Elkharrat, J. C. Houver, J. L. Sanz-Vicario, and F. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233003 (2010).
 - [12] V. Schmidt, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 1483 (1992).
 - [13] M. Takahashi *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **130**, 79 (2003).
 - [14] L. Nahon *et al.*, *J. Chem. Phys.* **125**, 114309 (2006).
 - [15] J. Levesque, Y. Mairesse, N. Dudovich, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 243001 (2007).
 - [16] C. J. Harding *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 234310 (2005).
 - [17] T. Koide, T. Shidara, and M. Yuri, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **336**, 368 (1993).
 - [18] F. Schäfers *et al.*, *Appl. Opt.* **38**, 4074 (1999).
 - [19] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New York, 1980).
 - [20] M. A. MacDonald, F. Schäfers, and A. Gaupp, *Opt. Express* **17**, 23290 (2009).
 - [21] S. Uschakow, A. Gaupp, M. A. MacDonald, and F. Schäfers, *J. Phys. Conf. Ser.* **425**, 152011 (2013).
 - [22] V. Yu. Bakman, S. V. Bobashev, and O. S. Vasyutinskii, *Tech. Phys.* **44**, 1103 (1999).
 - [23] C. J. Latimer, M. A. Macdonald, and P. Finetti, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101–103**, 875 (1999).
 - [24] P. Ohresser *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **425**, 212007 (2013).
 - [25] H. Lörch, N. Scherer, T. Kerkau, and V. Schmidt, *J. Phys. B* **32**, L371 (1999).
 - [26] A. K. Kazansky, A. V. Grigorieva, and N. M. Kabachnik, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 253002 (2011).
 - [27] W. B. Li *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156–158**, 30 (2007); W. B. Li, R. Montuoro, J. C. Houver, L. Journal, A. Haouas, M. Simon, R. R. Lucchese, and D. Doweck, *Phys. Rev. A* **75**, 052718 (2007).
 - [28] D. Doweck and R. R. Lucchese, *Dynamical Processes in Atomic and Molecular Physics* (Bentham, Bussum, The Netherlands, 2012), pp. 57–95.
 - [29] L. Nahon and C. Alcaraz, *Appl. Opt.* **43**, 1024 (2004).
 - [30] L. Nahon *et al.*, *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 508 (2012).
 - [31] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, and D. Doweck, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5987 (2000).
 - [32] A. Lafosse *et al.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 6605 (2001).
 - [33] M. Lebech, J. C. Houver, and D. Doweck, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866 (2002).
 - [34] A. Lafosse *et al.*, *J. Chem. Phys.* **117**, 8368 (2002).
 - [35] D. Doweck, M. Lebech, J. C. Houver, and R. R. Lucchese, *Mol. Phys.* **105**, 1757 (2007).
 - [36] R. R. Lucchese, A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, M. Lebech, G. Raseev, and D. Doweck, *Phys. Rev. A* **65**, 020702 (2002).

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons établi que la photoémission dans le référentiel moléculaire constitue une sonde très sensible de l'état de polarisation d'un rayonnement incident, et qu'elle en permet une détermination complète incluant la séparation des composantes de lumière polarisée circulairement (s_3) et non polarisée (s_4). Cette méthode présente l'avantage d'être utilisable dans n'importe quelle gamme de longueur d'onde, en particulier dans le domaine des X mous où la polarimétrie optique est contraignante. Nous verrons dans le chapitre suivant son application à la détermination de l'état de polarisation d'harmoniques d'ordre élevé, générées dans différents milieux.

L'expérience acquise permet maintenant d'établir un « cahier des charges » pour la construction d'un instrument dédié à la polarimétrie.

Annexe IV-1

Récapitulatif des représentations des principaux états de polarisation de la lumière

Etat de polarisation	Représentation temporelle	Vecteur de Jones	Vecteur de Stokes
Rectiligne // Ox	$\begin{cases} E_x(t) = A_x \cos(\omega t) \\ E_y(t) = 0 \end{cases}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
Rectiligne // Oy	$\begin{cases} E_x(t) = 0 \\ E_y(t) = A_y \cos(\omega t) \end{cases}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
Rectiligne à $\pm 45^\circ$	$\begin{cases} E_x(t) = A \cos(\omega t) \\ E_y(t) = A \cos(\omega t) \end{cases} \Big _{\pm 1}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \pm 1 \\ 0 \end{bmatrix}$
Circulaire Gauche	$\begin{cases} E_x(t) = A \cos(\omega t) \\ E_y(t) = A \sin(\omega t) \end{cases}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$
Circulaire Droite	$\begin{cases} E_x(t) = A \cos(\omega t) \\ E_y(t) = -A \sin(\omega t) \end{cases}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
Elliptique	$\begin{cases} E_x(t) = A_x \cos(\omega t) \\ E_y(t) = A_y \cos(\omega t + \delta) \end{cases}$	$\begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha e^{i\delta} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\chi \cos 2\psi \\ \cos 2\chi \sin 2\psi \\ \sin 2\chi \end{bmatrix}$
Non polarisé			$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$

Extrait de [13,35].

Annexe IV-2

Matrice de Mueller d'un diatténuateur déphaseur

Soit un diatténuateur déphaseur ayant son axe rapide orienté à 0° . R_P et R_S caractérisent la réflectivité des composantes du champ électrique parallèle (P) et perpendiculaire (S) au plan d'incidence, et ϕ le déphasage induit entre elles après réflexion. Sa matrice de Mueller M s'écrit [36] :

$$M = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} R_P + R_S & R_P - R_S & 0 & 0 \\ R_P - R_S & R_P + R_S & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{R_P R_S} \cos \phi & 2\sqrt{R_P R_S} \sin \phi \\ 0 & 0 & -2\sqrt{R_P R_S} \sin \phi & 2\sqrt{R_P R_S} \cos \phi \end{bmatrix}$$

Références

- [1] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2004).
- [2] N. Berova, K. Nakanishi, and R. Woody, *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Wiley-VCH, New York, 2000).
- [3] R. L. Dubs, S. N. Dixit, and V. McKoy, Phys. Rev. Lett. **54**, 1249 (1985).
- [4] N. A. Cherepkov, Chem. Phys. Lett. **87**, 344 (1982).
- [5] G. Schönhense, Phys. Scr. **T31**, 255 (1990).
- [6] V. Schmidt, Rep. Prog. Phys. **55**, 1483 (1992).
- [7] T. Koide, T. Shidara, and M. Yuri, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. **336**, 368 (1993).
- [8] F. Schäfers, H.-C. Mertins, A. Gaupp, W. Gudat, M. Mertin, I. Packe, F. Schmolla, S. Di Fonzo, G. Soullié, W. Jark, R. Walker, X. Le Cann, R. Nyholm, and M. Eriksson, Appl. Opt. **38**, 4074 (1999).
- [9] A. K. Kazansky, A. V. Grigorieva, and N. M. Kabachnik, Phys. Rev. Lett. **107**, 253002 (2011).
- [10] T. Mazza, M. Ilchen, A. J. Rafipoor, C. Callegari, P. Finetti, O. Plekan, K. C. Prince, R. Richter, M. B. Danailov, A. Demidovich, G. De Ninno, C. Grazioli, R. Ivanov, N. Mahne, L. Raimondi, C. Svetina, L. Avaldi, P. Bolognesi, M. Coreno, P. O'Keeffe, M. Di Fraia, M. Devetta, Y. Ovcharenko, T. Möller, V. Lyamayev, F. Stienkemeier, S. Düsterer, K. Ueda, J. T. Costello, A. K. Kazansky, N. M. Kabachnik, and M. Meyer, Nat. Commun. **5**, (2014).
- [11] E. Allaria, B. Diviacco, C. Callegari, P. Finetti, B. Mahieu, J. Viefhaus, M. Zangrando, G. De Ninno, G. Lambert, E. Ferrari, J. Buck, M. Ilchen, B. Vodungbo, N. Mahne, C. Svetina, C. Spezzani, S. Di Mitri, G. Penco, M. Trovó, W. M. Fawley, P. R. Rebernik, D. Gauthier, C. Grazioli, M. Coreno, B. Ressel, A. Kivimäki, T. Mazza, L. Glaser, F. Scholz, J. Selmann, P. Gessler, J. Grünert, A. De Fanis, M. Meyer, A. Knie, S. P. Moeller, L. Raimondi, F. Capotondi, E. Pedersoli, O. Plekan, M. B. Danailov, A. Demidovich, I. Nikolov, A. Abrami, J. Gautier, J. Lüning, P. Zeitoun, and L. Giannessi, Phys. Rev. X **4**, 041040 (2014).
- [12] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New York, 1980).
- [13] S. Huard, *Polarisation de La Lumière* (Masson, Paris, 1993).

- [14] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am. **31**, 488 (1941).
- [15] H. Hurwitz Jr. and R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am. **31**, 493 (1941).
- [16] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am. **31**, 500 (1941).
- [17] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am. **32**, 486 (1942).
- [18] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am. **37**, 107 (1947).
- [19] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am. **37**, 110 (1947).
- [20] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am. **38**, 671 (1948).
- [21] R. C. Jones, J. Opt. Soc. Am. **46**, 126 (1956).
- [22] G. G. Stokes, Trans. Camb. Philos. Soc. **9**, 399 (1852).
- [23] M. Lebech, J. C. Houver, A. Lafosse, D. Dowek, C. Alcaraz, L. Nahon, and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **118**, 9653 (2003).
- [24] D. Dowek and R. R. Lucchese, *Dynamical Processes in Atomic and Molecular Physics* (Bentham, Bussum, The Netherlands, 2012), pp. 57–95.
- [25] T. Jahnke, T. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner, Phys. Rev. Lett. **88**, 073002 (2002).
- [26] T. Jahnke, L. Foucar, J. Titze, R. Wallauer, T. Osipov, E. P. Benis, A. Alnaser, O. Jagutzki, W. Arnold, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, L. P. H. Schmidt, A. Czasch, A. Staudte, M. Schöffler, C. L. Cocke, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, Phys. Rev. Lett. **93**, 083002 (2004).
- [27] I. Powis, Phys. Rev. A **84**, 013402 (2011).
- [28] D. Dowek, M. Lebech, J. C. Houver, and R. R. Lucchese, Mol. Phys. **105**, 1757 (2007).
- [29] A. Lafosse, Thèse : Corrélations Vectorielles Dans La Photoionisation Dissociative de Molécules Diatomiques Induite Par Lumière Polarisée, Université Paris-Sud 11, U.F.R. Scientifique d’Orsay, 2000.
- [30] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, and D. Dowek, Phys. Rev. Lett. **84**, 5987 (2000).
- [31] Y. Iida, F. Carnovale, S. Daviel, and C. E. Brion, Chem. Phys. **105**, 211 (1986).

- [32] L. Nahon and C. Alcaraz, *Appl. Opt.* **43**, 1024 (2004).
- [33] W. B. Li, R. Montuoro, J. C. Houver, L. Journal, A. Haouas, M. Simon, R. R. Lucchese, and D. Dowek, *Phys. Rev. A* **75**, 052718 (2007).
- [34] G. Remmers, M. Domke, A. Puschmann, T. Mandel, G. Kaindl, E. Hudson, and D. A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 241 (1993).
- [35] B. Boulbry, Thèse : Mise En Place D'un Polarimètre de Mueller Achromatique Dans Le Domaine Du Visible En Régime Laser Impulsionnel, Université de Bretagne Occidentale, U.F.R. Sciences et Techniques de Brest, 2002.
- [36] R. A. Chipman, in *Handb. Opt. II* (McGraw-Hill, New York, 1994), pp. 22.1–22.37.

Chapitre V :

Caractérisation complète de l'état de polarisation d'harmoniques d'ordre élevé

Chapitre V :

Caractérisation complète de l'état de polarisation d'harmoniques d'ordre élevé 125

Introduction 127

V-1 Processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé..... 129

V-2 Réactions de photoionisation dissociative induites par un train d'impulsions attosecondes 130

V-2.1 Contexte expérimental..... 131

V-2.2 Séparation des processus induits par chaque harmonique 133

V-2.3 Spectroscopie auprès du rayonnement synchrotron 135

V-3 Etat de polarisation d'un rayonnement harmonique 138

V-3.1 Fonction de transmission de la ligne optique..... 138

V-3.2 Etat complet de polarisation d'un rayonnement harmonique..... 142

V-3.2.A HHG dans N₂ alignées par des impulsions IR polarisées linéairement 143

V-3.2.B HHG dans SF₆ par des impulsions IR polarisées elliptiquement..... 152

V-3.2.C HHG à deux couleurs dans Ar par des impulsions polarisées circulairement 158

Conclusion 161

Références 163

Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que la photoémission dans le référentiel moléculaire (MFPAD) constitue une sonde sensible de l'état de polarisation du rayonnement incident qui permet de le caractériser complètement [1]. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'expériences mettant à profit cette méthode de polarimétrie moléculaire pour analyser entièrement la polarisation d'harmoniques d'ordre élevé générées dans différentes cibles gazeuses atomiques et moléculaires. Il est à noter que ces expériences sont les premières à déterminer complètement l'ellipse de polarisation d'un rayonnement harmonique, incluant son sens de rotation. De plus, nous séparons pour la première fois les composantes de la lumière polarisée circulairement et non polarisée, et mettons en évidence l'importance de la dépolarisation induite dans certains processus de génération.

L'état de polarisation des harmoniques dépend fortement de la structure électronique des atomes et molécules constituant le milieu de génération. Un grand intérêt est donc porté à sa mesure afin de sonder la symétrie des orbitales moléculaires mises en jeu [2], ainsi que les dynamiques attosecondes induites dans l'ion moléculaire au cours du processus de génération [3,4]. En outre, dans un contexte scientifique tourné vers la production d'impulsions lumineuses toujours plus brèves, et dans lequel de plus en plus d'expériences requièrent un rayonnement polarisé circulairement, la génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) s'avère être un candidat sérieux pour la construction de sources sub-femtosecondes polarisées circulairement. Ces diverses thématiques appellent donc à des mesures précises de l'ellipticité, incluant le signe de l'hélicité, ainsi que du taux de polarisation circulaire de ces harmoniques.

Dans ces expériences, nous nous sommes intéressés, en collaboration avec le groupe Attophysique du LIDyL, à trois schémas de génération avec comme problématique commune la production d'harmoniques polarisées elliptiquement voire circulairement, ce qui nécessite d'introduire une brisure de symétrie dans le processus HHG. Nous avons ainsi considéré la génération dans des molécules de diazote N_2 alignées par des impulsions infrarouges (IR) femtosecondes polarisées linéairement, dans des molécules d'hexafluorure de soufre SF_6 par des impulsions polarisées elliptiquement, et enfin dans un gaz d'argon Ar dans une configuration à deux impulsions de couleurs différentes (400 nm et 800 nm) polarisées circulairement. Pour ses propriétés discutées dans le Chapitre IV, nous avons choisi la réaction de photoionisation dissociative (PID) de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$, également appelée dans la suite processus (*I*), pour extraire les paramètres de Stokes des harmoniques [5]. Cependant, les contraintes imposées par la cadence de 1 kHz du laser IR sur les taux de comptage, pour travailler dans des conditions compatibles avec les mesures en coïncidence, ainsi que la section efficace de PID de NO entraînaient des durées d'acquisition longues de l'ordre de six heures. C'est pourquoi nous avons réalisé des mesures complémentaires de photoionisation (PI) sur des atomes d'hélium, dont la section efficace de PI est plus élevée. Les résultats de ces mesures seront discutés dans ce chapitre.

Les expériences ont été menées sur la source XUV d'harmoniques d'ordre élevé installée sur le laser femtoseconde PLFA du CEA Saclay en utilisant le spectromètre de type COLTRIMS CIEL (cf. paragraphe I-1.1.B), au cours de deux campagnes s'appuyant sur des configurations différentes de la ligne optique servant au transport de la lumière entre l'enceinte de génération HHG et la chambre d'interaction pour les réactions de PID. Initialement composée d'un miroir plan et de deux miroirs toriques, en 2012, elle a été réduite à un seul miroir torique pour limiter les effets de distorsion de la polarisation incidente lors de la seconde campagne d'expériences mise en œuvre au printemps 2014 (ce dernier miroir est nécessaire puisqu'il focalise la lumière au centre du spectromètre afin de réduire la taille de la zone d'interaction). Pour interpréter convenablement les paramètres de Stokes mesurés, nous avons mis en évidence l'importance de déterminer la fonction de transmission de ces deux lignes optiques qui décrit les modifications induites sur l'état de polarisation du rayonnement harmonique. Pour cela, nous avons aussi utilisé la polarimétrie moléculaire pour mesurer la polarisation transmise, pour différents états de polarisation linéaire connus en entrée de ligne. Ces mesures ont été consolidées par une modélisation des lignes de lumière basée sur le formalisme des matrices de Mueller [6,7], mise en œuvre par V. Gruson et collaborateurs (LIDyL, CEA Saclay).

La première partie (V-1) de ce chapitre présente succinctement des aspects généraux sur le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé, ainsi que les caractéristiques principales d'un spectre harmonique.

La seconde partie (V-2) aborde la PID de la molécule NO induite par un train d'impulsions attosecondes (TIA). Contrairement au rayonnement synchrotron utilisé dans les résultats présentés jusqu'à présent, la lumière incidente contient plusieurs longueurs d'onde correspondant aux différentes harmoniques, qui induisent chacune des réactions de PID. Les spectres en énergie cinétique des photoélectrons nous montreront le poids relatif de chaque harmonique. Afin d'identifier l'ensemble des processus mis en jeu, et être en mesure d'exploiter nos résultats de polarimétrie moléculaire, des mesures complémentaires ont été menées auprès du synchrotron SOLEIL aux énergies des harmoniques H15 à H21. Les diagrammes de corrélation en énergie cinétique (KECDs) des événements coïncidents (N^+ , e), et les MFPADs associées à la PID vers l'état $c^3\Pi$ de ces mesures sont présentés ici pour être directement comparés aux observables induites par les TIA.

La troisième partie (V-3) présente les résultats de polarimétrie moléculaire obtenus par l'analyse de la photoémission dans le référentiel moléculaire suivant la réaction de PID de la molécule NO choisie. Ces résultats comportent une première partie dédiée à la caractérisation des distorsions introduites sur l'état de polarisation initial du TIA par les deux lignes optiques utilisées pour le transport de la lumière, au travers des fonctions de transmission mesurées en mettant en œuvre la PI des deux cibles He et NO. Cette étude de qualification de la ligne optique nous permet d'illustrer les conditions effectives spécifiques à ces expériences, qui

caractérisent aussi les mesures présentées dans la suite. Celles-ci sont consacrées à la détermination complète de l'ellipse de polarisation du rayonnement harmonique généré dans des molécules de N_2 alignées par des impulsions IR polarisées linéairement, dans des molécules de SF_6 par des impulsions IR polarisées elliptiquement, et dans des atomes d'Ar par deux impulsions à deux couleurs polarisées circulairement. Les résultats complémentaires déduits de l'étude des réactions de PI d'atomes d'hélium sont également discutés. Enfin, certaines des observables mesurées sont comparées à des mesures de polarimétrie optique réalisées par le groupe Attophysique du LIDyL.

En conclusion, nous avancerons les perspectives envisagées pour optimiser, dans le contexte de la polarimétrie moléculaire, les conditions expérimentales de ces mesures de PID.

V-1 Processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé

La génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) est un processus non linéaire qui résulte de l'interaction du nuage électronique d'un gaz d'atomes ou de molécules avec un champ laser femtoseconde IR très intense ($I \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$). Dans un modèle semi-classique en trois étapes [8], le champ intense perturbe le potentiel atomique ou moléculaire ressenti par un électron dans le gaz cible et induit une distorsion qui va permettre l'ionisation par effet tunnel d'une partie du paquet d'onde électronique (1). Ce dernier est ensuite accéléré par le champ laser (2). Au demi-cycle suivant, le champ laser s'inverse et le paquet d'onde est redirigé vers l'ion atomique ou moléculaire parent, avec une probabilité très faible de se recombiner. Le surplus d'énergie acquis lors de l'excursion dans le champ électrique est alors émis sous forme d'une impulsion XUV ultrabrève très large spectralement (3).

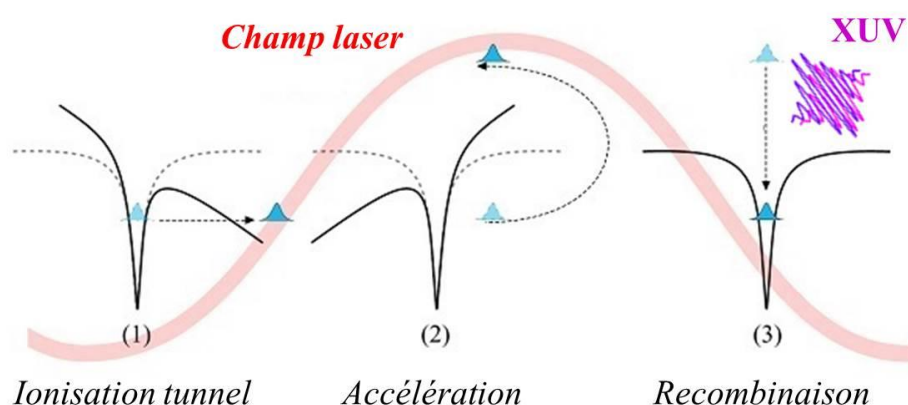


Figure V-1 : Modèle semi-classique en trois étapes du processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé.

Ce rayonnement XUV couvre une large gamme spectrale de quelques dizaines d'électronvolts (eV), étendue dans certaines conditions à quelques centaines d'eV [9,10]. Puisque le processus de génération est régi par le champ électrique du laser IR, l'émission large bande est cohérente et se reproduit à chaque demi-cycle laser, conduisant à la production de trains

d'impulsions attosecondes et à un spectre contenant les harmoniques d'ordre impair du champ laser fondamental.

L'allure caractéristique d'un spectre harmonique est représentée sur la Figure V-2 (a). Après une région dite « perturbative », le spectre présente une zone plate appelée « plateau » dans laquelle l'efficacité de génération est stable : les harmoniques sont produites avec une intensité comparable. La fin du plateau est marquée par une coupure (en anglais *cut-off*), au-delà de laquelle l'efficacité de génération décroît exponentiellement. L'énergie du *cut-off* est égale à $E_q = \hbar\omega_q = IP + 3.17U_p$, où IP est le potentiel d'ionisation de l'atome ou la molécule constituant le milieu de génération, et U_p est l'énergie pondéromotrice transférée à l'électron par le champ électrique du laser [11]. Pour un milieu centrosymétrique, le spectre est uniquement composé d'harmoniques impaires du fondamental IR.

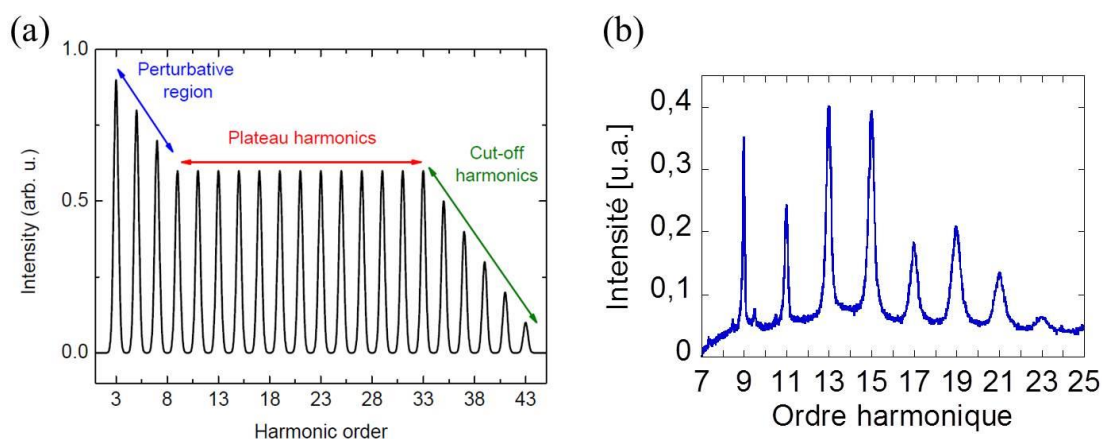


Figure V-2 : Schéma de principe de la forme caractéristique d'un spectre d'harmoniques d'ordre élevé [12] (a), et exemple de spectre obtenu dans nos expériences par génération dans des molécules de SF_6 avec un laser IR polarisé linéairement (b).

Dans les conditions de génération explorées dans les expériences menées, six à huit harmoniques étaient produites avec une bonne efficacité (Figure V-2 (b)), typiquement de H9 à H23 couvrant ainsi la gamme d'énergie 14 – 36 eV. Les spectres harmoniques associés diffèrent du schéma de principe ci-dessus par un plateau plus court et un *cut-off* peu marqué.

V-2 Réactions de photoionisation dissociative induites par un train d'impulsions attosecondes

Dans cette partie, nous abordons certains aspects spécifiques aux campagnes de mesures que nous avons menées, liés au choix de la molécule NO pour les réactions de PID, à l'utilisation du rayonnement harmonique et enfin à la configuration de l'expérience.

V-2.1 Contexte expérimental

On rappelle que ces expériences, visant à caractériser l'état de polarisation elliptique d'un rayonnement harmonique, sont basées principalement sur l'analyse de la photoémission dans le référentiel moléculaire des événements coïncidents (N^+ , e) issus de la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$. Ces réactions sont induites par des TIA, produits par génération d'harmoniques d'ordre élevé dans des gaz atomique d'argon ou moléculaire de N_2 et de SF_6 , dont la fonction d'excitation dépend du gaz de génération.

La Figure V-3 présente les spectres de temps de vol (TOF) caractéristiques des ions produits sans et en présence du jet moléculaire cible de NO dans la chambre d'interaction. Le premier illustre la contribution des événements de PI résultant de la composition du gaz résiduel présent dans l'enceinte ultravide : comme illustré précédemment dans le Chapitre I, la longueur de la zone d'interaction associée au gaz résiduel correspond à la trace du faisceau lumineux, délimitée par la première électrode d'extraction du spectromètre, « vue » par le détecteur. On retrouve essentiellement les fragments ioniques issus de la photoionisation dissociative (PID) et non dissociative (PIND) de l'eau (H^+ , OH^+ , H_2O^+), et de l'air (N^+ , N_2^+ , O^+ , O_2^+). En présence du gaz cible, Figure V-3 (b), s'ajoutent les ions produits par la PID et PIND de NO (N^+ , O^+ , NO^+), principalement dans la zone d'interaction localisée à l'intersection du faisceau lumineux et du jet moléculaire. La contribution de chaque pic dans le spectre de TOF résulte du nombre de particules cibles irradiées par le TIA incident, de l'intensité du rayonnement à chaque énergie de photon participant à la fonction d'excitation, de la section efficace de PI des processus intervenant pour chaque espèce ionique et de la collection des électrons associés. L'ensemble des événements de PI détectés contribuent au taux d'événements par seconde qui doit être limité à 70 événements par seconde pour assurer des conditions de coïncidence favorables. Ces spectres de TOF des ions illustrent ainsi un premier aspect spécifique du contexte expérimental des mesures présentées ici.

Dans le domaine d'énergie d'excitation 14 – 36 eV considéré, la section efficace totale de PI de NO est entièrement dominée par la PIND (80-90 %) [13], conduisant à la formation majoritaire de l'ion parent NO^+ . De plus, parmi les harmoniques constituant la fonction d'excitation, seules celles dont l'énergie est supérieure à 21.73 eV contribuent à la production d'ions N^+ par PID de la molécule NO vers l'état $c^3\Pi$, influençant également l'intensité relative des pics d'ions N^+ et NO^+ dans le spectre de TOF.

Enfin, les sections efficaces de PID des molécules N_2 et NO sont comparables et contribuent simultanément au pic d'ions N^+ [14], qui représente environ 8 % des processus de PI détectés. Il est donc essentiel d'éliminer au maximum le N_2 résiduel en travaillant dans des conditions de vide optimales, et en maintenant un étage de pompage différentiel entre les chambres HHG et d'interaction.

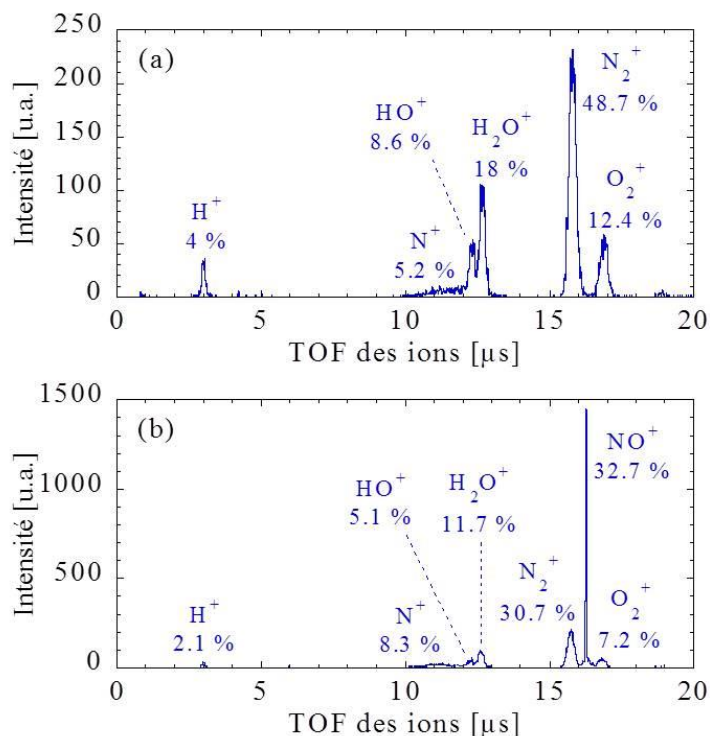


Figure V-3 : Spectres de temps de vol des ions enregistrés après interaction du TIA avec le gaz résiduel : seul (a), et en présence du jet moléculaire de NO (b).

L'analyse des événements coïncidents (N^+ , e), découlant de la sélection du pic des ions N^+ dans le spectre de TOF ci-dessus, suit le protocole décrit dans le Chapitre II, de la détermination des vecteurs vitesse de chaque particule à la construction du KECD et l'extraction des MFPADs pour chaque processus (E_{N^+} , E_e) identifié. Dans le cas où la PID est induite par un TIA, la PI de NO vers l'état $c^3\Pi$ de NO^+ se traduit pour chaque harmonique par un pic résolu dans le KECD, comme dans celui présenté dans le paragraphe V-2.2. Compte tenu de la faible proportion d'ions N^+ et de la condition sur les taux de comptage associée à la mise en œuvre de mesures en coïncidence, une durée d'acquisition de plusieurs heures pour chaque situation expérimentale étudiée s'est avérée nécessaire pour collecter un nombre d'événements significatif. De telles mesures correspondent à l'enregistrement de typiquement 2500 événements (N^+ , e) par harmonique, soit de l'ordre de 10 à 50 fois moins que la statistique obtenue usuellement dans une expérience de PI induite par rayonnement synchrotron. Cependant, nous avons démontré que, grâce à la méthode d'analyse des corrélations vectorielles s'appuyant sur le formalisme des fonctions F_{LN} qui exploite toutes les orientations de l'axe moléculaire et toutes les directions d'émission du photoélectron, la statistique accessible en six heures de mesure permet de décrire convenablement les propriétés angulaires des processus induits. Les fonctions F_{LN} et MFPADs relatives à la PID de NO ainsi enregistrées sont en très bon accord avec celles mesurées auprès du rayonnement synchrotron et reportées dans la section V-2.3.

Pour compléter les résultats de polarimétrie s'appuyant sur la PID de NO, nous avons effectué des mesures complémentaires de PI d'atomes d'hélium dont la section efficace, plus élevée, permet d'atteindre une meilleure statistique en seulement trente minutes. Cette réaction, caractérisée par un paramètre d'asymétrie β_e des photoélectrons proche de 2 dans la gamme d'énergie considérée, permet de déterminer les paramètres de Stokes s_1 et s_2 (cf. Chapitre IV).

Seules les harmoniques induisant les processus de PI choisis, c'est-à-dire dont l'énergie est supérieure à leur potentiel d'ionisation, peuvent être étudiées. Les réactions de PID de NO vers l'état $c^3\Pi$ (IP = 21.73 eV) et de PI de l'hélium (IP = 24.59 eV) permettent donc de caractériser les harmoniques à partir de H15 ($h\nu = 23.25$ eV) et H17 ($h\nu = 26.35$ eV) respectivement.

V-2.2 Séparation des processus induits par chaque harmonique

Dans le Chapitre IV, nous avons considéré la PID de la molécule NO dans des expériences menées auprès du rayonnement synchrotron (SOLEIL), et nous avons vu que trois processus étaient induits pour des photons de 23.65 eV (voir la Figure V-4 (a)).

Un TIA contenant plusieurs longueurs d'onde associées aux différentes harmoniques générées, chacune d'elles va induire d'une part les trois processus développés précédemment, et en particulier le processus (I) qui nous intéresse, et d'autre part de nouveaux processus qui seront autorisés énergétiquement en fonction de l'ordre de l'harmonique. La Figure V-4 (b) présente le KECD des événements coïncidents (N^+ , e) issus de la PID de NO après interaction avec un TIA contenant les harmoniques H15 à H25. Les structures intenses correspondent au processus (I) induit par chaque harmonique. Puisque l'on converge toujours vers la même limite de dissociation (L_1), l'excès d'énergie par rapport au potentiel d'ionisation de l'état $c^3\Pi$ est emporté par le photoélectron comme schématisé sur les courbes de potentiel de la Figure V-4 (c). Ainsi, l'énergie de l'ion fragment ne change pas d'une harmonique à l'autre et les différentes structures s'alignent verticalement. Afin d'identifier la contribution de chaque harmonique dans ce KECD, nous avons réalisé des mesures complémentaires présentées dans la section V-2.3.

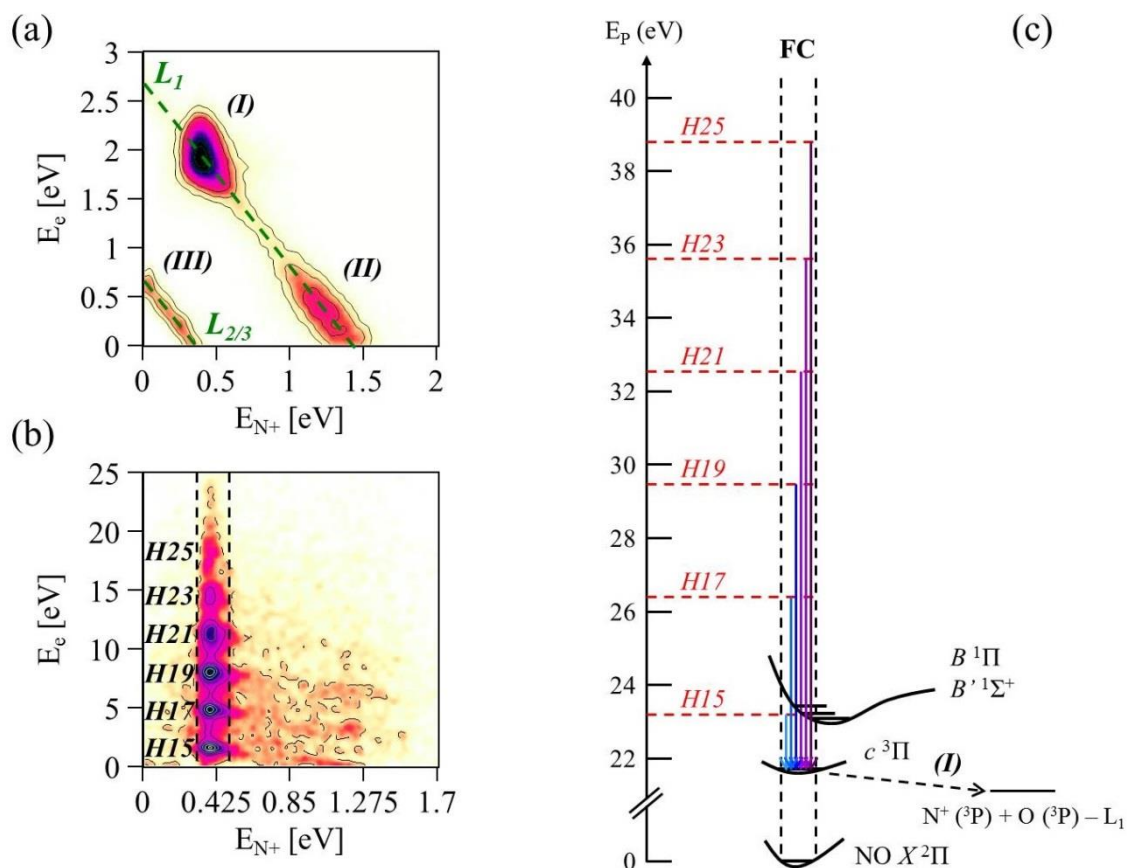


Figure V-4 : KECDs résultant de la PID de la molécule NO induite par : le rayonnement synchrotron à une énergie de photon $h\nu = 23.65$ eV (a), un TIA contenant les harmoniques H15 à H25 (les traits verticaux en pointillé indiquent la sélection en énergie des événements associés au processus (I) induit par chaque harmonique) (b). Schéma présentant les courbes de potentiel de l'état fondamental de la molécule NO et des premiers états de l'ion moléculaire NO^+ , la première limite de dissociation (L_1) et l'énergie des harmoniques utilisées (c).

Sur le KECD (b) ci-dessus, la sélection sur l'énergie d'ion E_{N^+} , schématisée par les traits en pointillé, est effectuée pour analyser le processus (I) tandis qu'une sélection sur l'énergie d'électron E_e permet de traiter indépendamment chaque harmonique une par une. Dans nos mesures, nous avons typiquement utilisé et caractérisé la partie du spectre s'étendant de l'harmonique 15 ($h\nu = 23.25$ eV) à l'harmonique 23 ($h\nu = 35.65$ eV).

La projection sur l'axe vertical de ce KECD donne directement le spectre en énergie cinétique des photoélectrons (PKE). La Figure V-5 montre un spectre HHG, qui caractérise les harmoniques produites ainsi que leurs intensités relatives, et le spectre PKE correspondant, induit par PID des molécules de NO après sélection en E_{N^+} du processus (I). L'allure de ce dernier résulte de la convolution du poids de chaque harmonique de génération avec la section efficace de PID, qui dépend de l'énergie du photon incident [14]. Le fond continu sur le spectre PKE reflète notamment la contribution aux événements (N^+ , e) de la PID du gaz résiduel dans l'enceinte : le N_2 de l'air et le NO thermique introduit par le jet moléculaire.

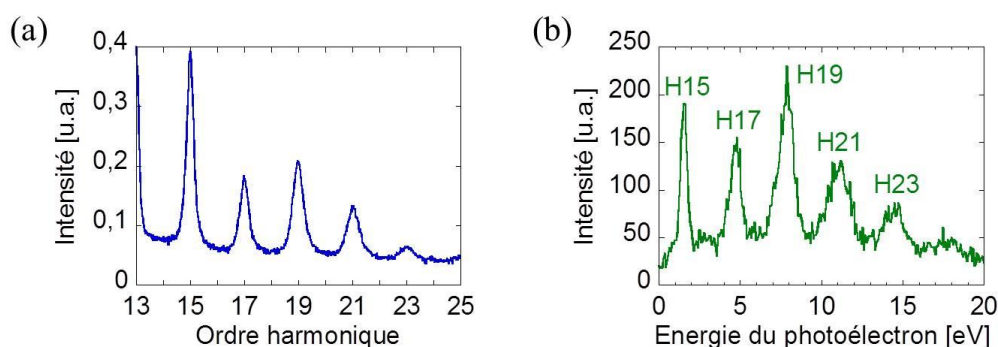


Figure V-5 : Spectre harmonique centré sur les harmoniques H15 à H23 (a), et spectre en énergie cinétique des photoélectrons correspondant, mesuré après interaction du TIA avec des molécules de NO et sélection du processus (*I*) par filtrage en E_{N^+} (b).

V-2.3 Spectroscopie auprès du rayonnement synchrotron

Tirant parti de l'accordabilité et de la résolution spectrale du rayonnement synchrotron (SOLEIL) d'une part, et du contrôle et de la qualification de l'état de polarisation délivré par la ligne DESIRS d'autre part, nous avons mesuré, pour une lumière incidente polarisée circulairement, les KECDs induits pour chaque énergie de photon des harmoniques H15 à H21 contenues dans les TIA générés sur PLFA, et les MFPADs associées au processus (*I*) nécessaires à l'exploitation des résultats de polarimétrie moléculaire.

La Figure V-6 présente les différents KECDs enregistrés pour les événements coïncidents (N^+ , e). Le pic attribué au processus (*I*), dont l'énergie d'ion est indiquée par un trait en pointillé vert, se déplace verticalement de 3.1 eV d'un KECD à l'autre, soit de l'écart en énergie entre deux harmoniques. La comparaison de ces KECDs montre bien que dans la bande d'énergie d'ion sélectionnée dans le traitement des mesures induites par un TIA, représentée par les deux traits verticaux en pointillé sur la Figure V-4 (b), les structures correspondant à la participation des différentes harmoniques à la PID vers l'état $c^3\Pi$ ne se superposent pas à celles d'autres processus, dont la contribution est négligeable. Ainsi, en opérant cette sélection, on analyse indépendamment la contribution de chaque harmonique au processus (*I*).

L'étude spectroscopique des états électroniques mis en jeu dans l'ensemble des processus induits à ces différentes énergies de photon n'est pas discutée dans ce travail de thèse, mais fera prochainement l'objet d'une publication.

L'étalement, le long de l'axe vertical, du pic associé au processus (*I*) traduit la diminution de la résolution en énergie cinétique E_e des photoélectrons, en fonction des valeurs de E_e et de l'amplitude E_{ext} du champ électrique d'extraction qui augmentent d'un KECD à l'autre (E_{ext} varie notamment de 30 à 150 V/cm). Les spectres en énergie cinétique des photoélectrons associés au processus (*I*), obtenus à partir des quatre KECDs par projection du

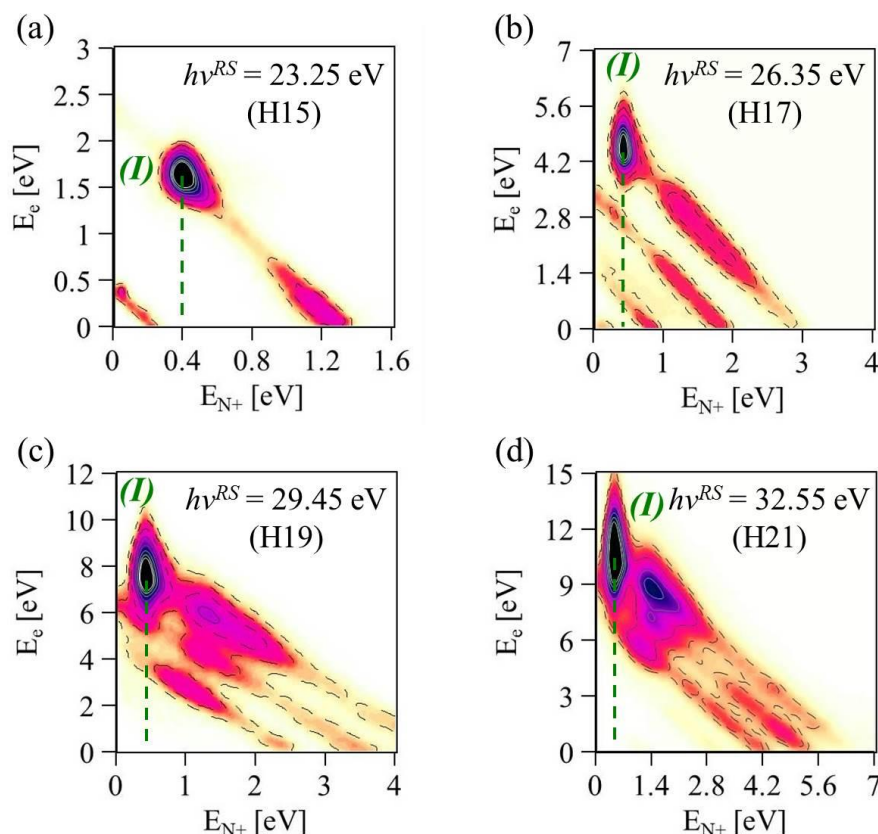


Figure V-6 : KECDs des événements coïncidents (N^+ , e) issus de la PID de NO induit par le rayonnement synchrotron (RS) aux énergies de photon correspondant aux harmoniques H15 à H21 : $h\nu^{RS} = 23.25$ eV (a), $h\nu^{RS} = 26.35$ eV (b), $h\nu^{RS} = 29.45$ eV (c), et $h\nu^{RS} = 32.55$ eV (d). Le trait en pointillé vert indique l'énergie d'ion $E_{N^+} = 0.4$ eV, caractéristique du processus (I).

pic correspondant sur l'axe vertical et présentés dans le paragraphe I-3.1, sont reportés sur la Figure V-7 :

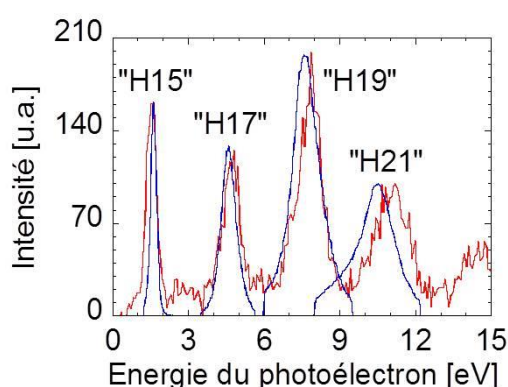


Figure V-7 : Spectres en énergie cinétique E_e des photoélectrons issus de la PID de la molécule NO induite : par un TIA contenant les harmoniques H15 à H21 (courbe rouge), et par le rayonnement synchrotron aux quatre longueurs d'onde correspondant aux énergies des harmoniques H15 à H21 (courbes bleues).

Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre IV, la détermination du paramètre de Stokes s_3 repose sur la connaissance du dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire (CDAD) caractérisé par la fonction F_{11} . Cette dernière, ainsi que les fonctions F_{00} , F_{20} , F_{21} et F_{22} , sont extraites de l'analyse spatiale de la corrélation (V_{N+} , V_e , \hat{e}). Ci-dessous sont tracées les fonctions F_{11} de référence relatives à la PID de NO vers l'état $c^3\Pi$, mesurées auprès du rayonnement synchrotron aux énergies des harmoniques H15 à H21 (points rouges) et calculées par le Prof. R. R. Lucchese (trait rouge en pointillé).

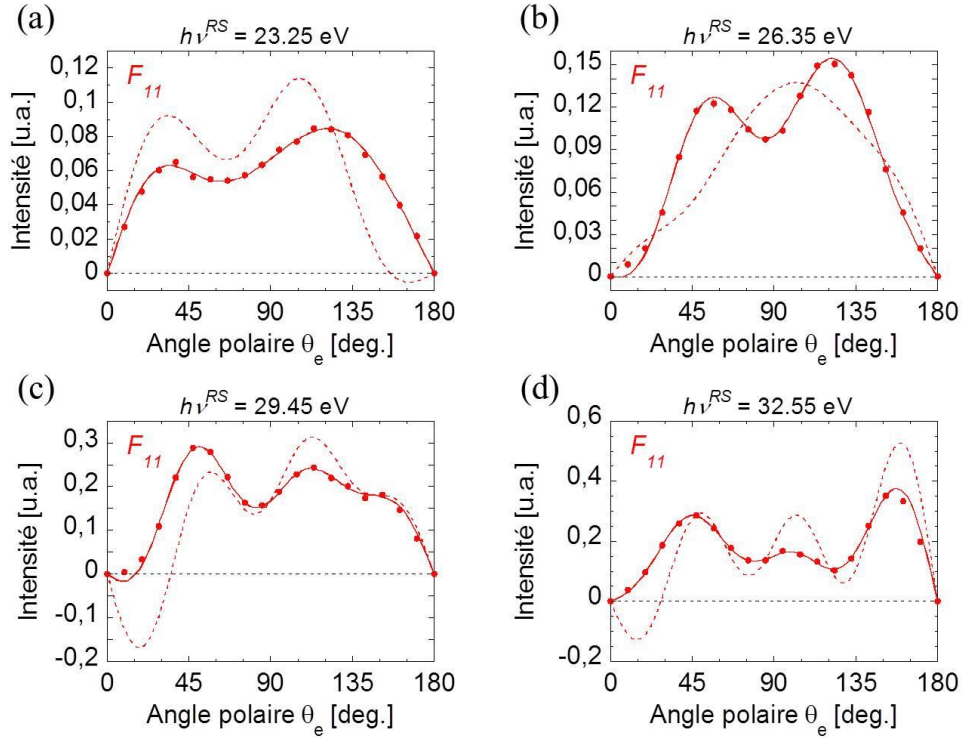


Figure V-8 : Fonctions F_{11} de référence aux quatre énergies des harmoniques H15 à H21 : mesurées auprès du rayonnement synchrotron avec une polarisation purement circulaire (points rouges), et théoriques obtenues par un calcul MCSCI (trait rouge en pointillé). Un ajustement des points expérimentaux par un développement en polynômes de Legendre est également tracé (trait plein rouge). Les barres d'erreur statistique des points expérimentaux sont tracées et inférieures à la taille des marqueurs circulaires. L'expérience et la théorie sont normées de sorte que les sections totales de photoionisation du processus étudié soient égales.

A partir de l'ensemble des fonctions F_{LN} , nous pouvons extraire les MFPADs pour n'importe quelle orientation de la molécule NO par rapport à la direction de propagation de la lumière (cf. Eq. (III.14) du Chapitre III). Nous nous focaliserons dans ce chapitre sur les MFPADs obtenues pour la molécule de NO orientée perpendiculairement à l'axe de propagation du rayonnement incident, $\chi = 90^\circ$, qui est la géométrie la plus favorable à l'observation du CDAD [15]. La Figure V-9 présente les MFPADs mesurées aux énergies des harmoniques H15 à H21, pour un faisceau de lumière se propageant vers l'observateur, ainsi que les coupes associées dans le plan de polarisation, qui serviront de référence dans l'exploitation des mesures présentées dans la suite. L'asymétrie gauche-droite observée pour chacune d'elles quantifie le dichroïsme circulaire du processus (I) induit, qui se traduit par une photoémission

dans le référentiel moléculaire nettement favorisée dans le demi-plan $\phi_e = 270^\circ$ (Figure III-2 du Chapitre III) pour un rayonnement incident polarisé circulairement droit.

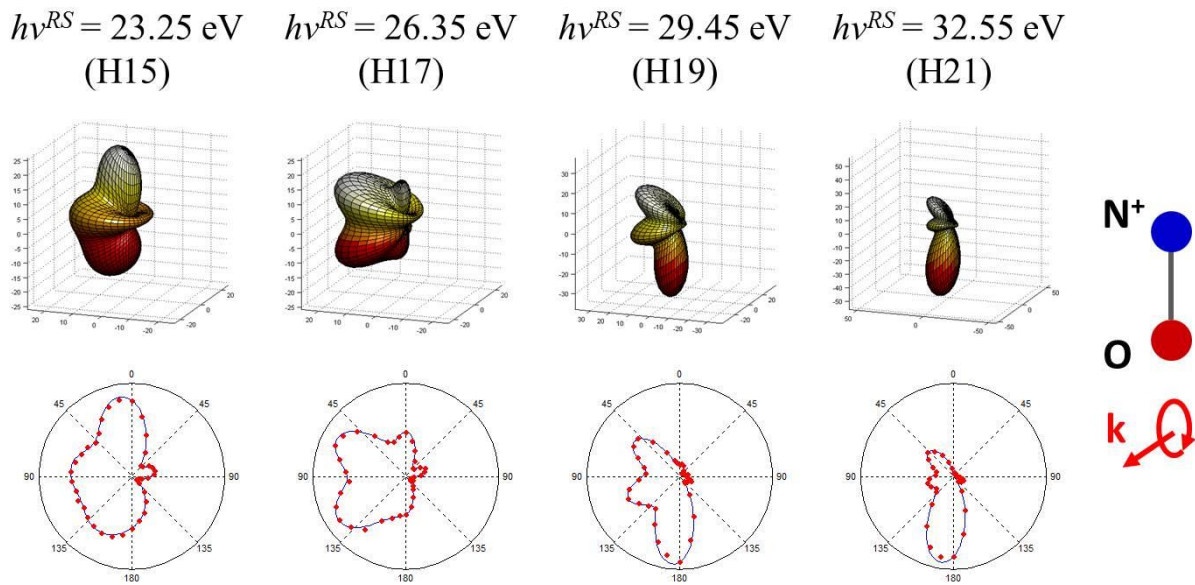


Figure V-9 : MFPADs de référence caractérisant le dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire pour le processus (I), induites par une lumière polarisée purement circulairement droite, $s_3 = +1$, pour chaque énergie de photon correspondant aux harmoniques H15 à H21 : $h\nu^{RS} = 23.25 \text{ eV}$, $h\nu^{RS} = 26.35 \text{ eV}$, $h\nu^{RS} = 29.45 \text{ eV}$ et $h\nu^{RS} = 32.55 \text{ eV}$.

V-3 Etat de polarisation d'un rayonnement harmonique

Nous discutons ici les résultats obtenus lors de deux campagnes d'expériences, visant à caractériser complètement l'état de polarisation d'harmoniques d'ordre élevé en utilisant la méthode de polarimétrie moléculaire. Dans chaque cas, cette méthode a aussi été utilisée pour étudier la fonction de transmission de la ligne optique, composée de trois miroirs en 2012 puis d'un miroir torique en 2014, assurant le transport des impulsions XUV ultrabrèves depuis la zone de génération jusqu'au centre du spectromètre $\text{CV}^B\text{-80}$ dans CIEL.

V-3.1 Fonction de transmission de la ligne optique

Dans de nombreuses expériences impliquant le rayonnement produit auprès de grands instruments tels que les synchrotrons ou les lasers à électrons libres, l'organisation de l'espace impose que la source de lumière soit éloignée de la chambre d'interaction. Il est alors nécessaire de guider le faisceau lumineux jusqu'à la zone d'interaction par le biais d'une ligne optique composée généralement de miroirs plans et de miroirs toriques notamment. Ces éléments optiques ne sont pas neutres et transmettent avec une réflectivité différente les composantes du champ électrique parallèle (P) et perpendiculaire (S) au plan d'incidence, défini par la normale à l'optique et la direction de propagation de l'onde, introduisant

également un déphasage ϕ entre ces deux composantes. Ce comportement est traduit par les coefficients de réflexion complexes associés, R_p et R_s , disponibles dans la littérature pour divers matériaux et différentes longueurs d'onde. Cet effet, auquel peuvent s'ajouter des problèmes de pollution des miroirs, provoque des distorsions de l'état de polarisation initial de la lumière, qui se manifestent par l'introduction d'ellipticité, la rotation de l'ellipse de polarisation ou encore de la dépolarisation [16]. Il est donc indispensable de les qualifier pour chaque orientation α de la polarisation linéaire incidente et pour chaque harmonique, en vue d'interpréter l'état de polarisation elliptique du rayonnement HHG généré.

Nous avons réalisé ces mesures de calibration pour chacune des deux configurations utilisées pour le transport de la lumière. Pour cela, le rayonnement XUV était généré par le laser IR, de polarisation linéaire contrôlée par la rotation d'une lame demi-onde, dans un gaz d'argon ou de SF₆ isotrope, conservant la polarisation initiale du laser IR de génération, puis conduit au centre du spectromètre pour induire les réactions de PI de la cible moléculaire (NO) ou atomique (He). La mesure des MFPADs obtenues pour chaque harmonique sélectionnée dans le KECD (partie V-2.2) conduit à la détermination des paramètres de Stokes s_1 , s_2 et s_3 , caractérisant le rayonnement dont on contrôle aussi le degré de polarisation P défini par la valeur $P = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} = 1 - s_4$. Les mesures de PI d'atomes d'hélium ont été utilisées pour renforcer la qualité statistique de la détermination de s_1 et s_2 , comme illustré dans le Chapitre IV.

Ces mesures ont été consolidées par une modélisation basée sur les équations de Fresnel et le formalisme des matrices de Mueller en utilisant les valeurs des coefficients de réflectivité complexes de l'or.

Les Figure V-10 et Figure V-11 présentent, pour les deux lignes de transmission dites « 3 miroirs » et « 1 miroir » respectivement, un schéma simplifié du montage expérimental et les courbes de calibration des paramètres de Stokes s_1 , s_2 , et s_3 en fonction de l'orientation α de la polarisation linéaire incidente pour l'harmonique H17 (voir la légende).

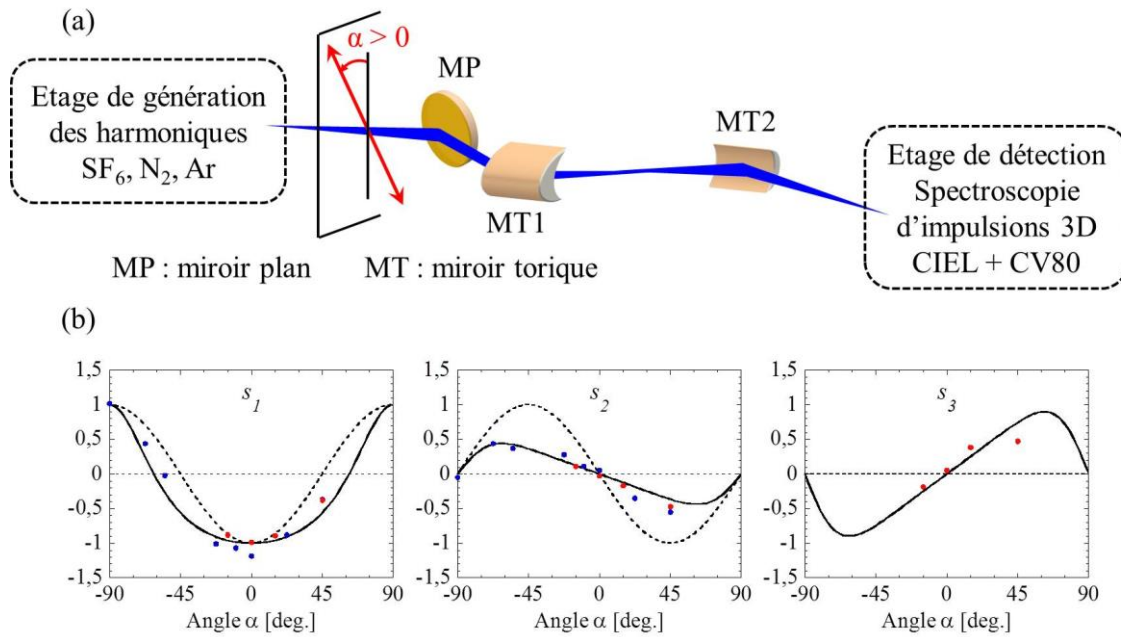


Figure V-10 : Ligne de transmission optique du rayonnement XUV de l'enceinte de génération (HHG) à la chambre d'interaction (PID), constituée d'un miroir plan et de deux miroirs toriques (a). Paramètres de Stokes de H17 transmis par la ligne optique et mesurés à partir de la PI de He (points bleus), et de la PID de NO (points rouges). Le trait plein noir est une modélisation basée sur le formalisme des matrices de Mueller. Le trait en pointillé correspond au cas idéal où les polarisations linéaires initiales sont transmises sans distorsion (b). L'axe de la polarisation linéaire initiale est repéré par l'angle α par rapport à la verticale.

Dans le cas « 3 miroirs », la modélisation suppose que les plans d'incidence des trois miroirs sont bien confondus. La Figure V-10 (b) montre clairement que les paramètres de Stokes mesurés (points rouges et bleus) et la modélisation (trait plein noir) divergent nettement du cas idéal (trait en pointillé), correspondant à la transmission sans aucune déformation de polarisations linéaires pures. La ligne optique introduit un déphasage significatif entre les composantes S et P du champ électrique qui se traduit *a priori* par la création d'ellipticité qui se manifeste par une valeur de s_3 non nulle du rayonnement transmis. Cet effet est d'autant plus prononcé que la polarisation linéaire initiale est une superposition des composantes S et P (α différent de 0°, 90° et -90°).

Dans la deuxième configuration, qui a été réduite volontairement à un seul miroir torique en vue de limiter les distorsions introduites, les effets sont beaucoup plus modérés et les paramètres de Stokes décrivant l'état de polarisation du rayonnement transmis suivent quasiment le comportement idéal, comme illustré sur la Figure V-11 (b). On observe néanmoins que le rayonnement transmis est faiblement elliptique, correspondant à un déphasage entre les ondes S et P de l'ordre de 11 degrés.

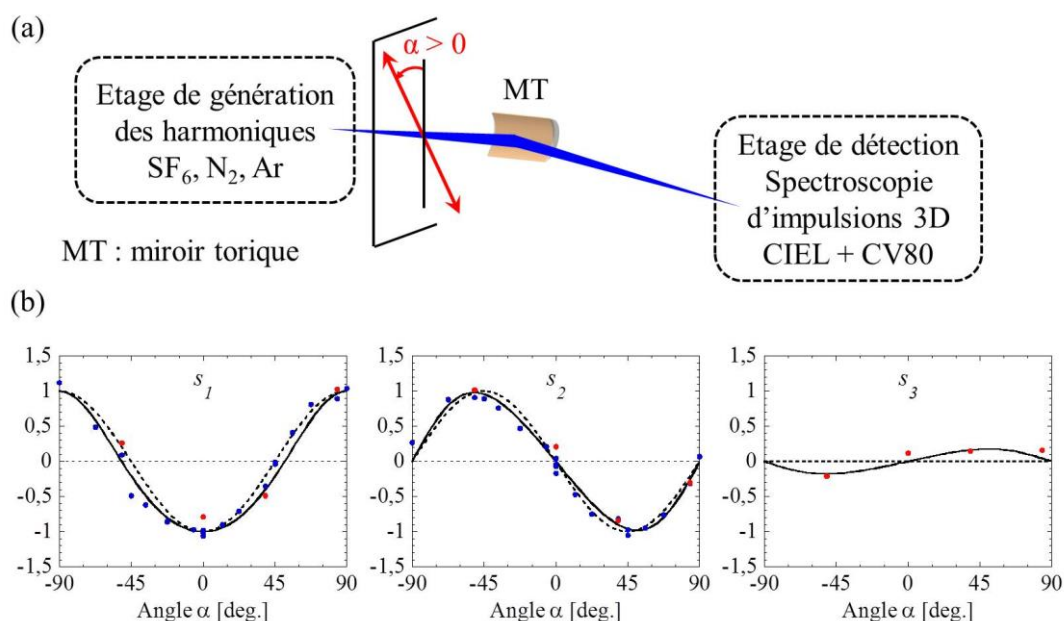


Figure V-11 : Ligne de transmission optique du rayonnement XUV de l'enceinte de génération (HHG) à la chambre d'interaction (PID), constituée d'un unique miroir torique (a). Paramètres de Stokes de H17 transmis par la ligne optique et mesurés à partir de la PI de He (points bleus), et de la PID de NO (points rouges). Le trait plein noir est une modélisation basée sur le formalisme des matrices de Mueller. Le trait en pointillé correspond au cas idéal où les polarisations linéaires initiales sont transmises sans distorsion (b). L'axe de la polarisation linéaire initiale est repéré par l'angle α par rapport à la verticale.

Les paramètres de Stokes déduits des quatre mesures de PID de la molécule NO (points rouges sur la figure ci-dessus) et des mesures sur l'hélium correspondantes sont reportés dans le Tableau V-1. Le paramètre s_4 , décrivant le taux de dépolarisation de la lumière, est proche de 0 comme on peut l'attendre pour un rayonnement incident polarisé linéairement.

Angle α	-51°		0°		39°		84°	
Cible	NO	He	NO	He	NO	He	NO	He
s_1	0.26 (0.06)	0.10 (0.04)	-0.84 (0.06)	-1.06 (0.03)	-0.49 (0.09)	-0.35 (0.03)	1.03 (0.09)	0.90 (0.04)
s_2	1.02 (0.06)	0.92 (0.04)	0.22 (0.06)	-0.06 (0.03)	-0.84 (0.09)	-0.81 (0.03)	-0.30 (0.08)	-0.32 (0.03)
s_3	-0.21 (0.04)		0.12 (0.03)		0.15 (0.04)		0.16 (0.04)	
s_4	-0.08 (0.06)	0.07*	0.12 (0.06)	0.00*	0.02 (0.09)	0.12*	-0.08 (0.08)	0.04*

Tableau V-1 : Paramètres de Stokes déduits des réactions de PID de NO et de PI de l'hélium pour $\alpha = -51^\circ, 0^\circ, 39^\circ$ et 84° . Les incertitudes reportées entre parenthèses représentent un écart type. Pour les résultats obtenus par la PI de l'hélium, * indique une borne supérieure du paramètre s_4

définie par $s_4^{\max} = 1 - \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$.

Nous avons également déterminé les fonctions de transmission des deux lignes optiques pour les harmoniques H15, H19 et H21. Leurs caractéristiques sont très similaires à celles présentées pour l'harmonique H17. L'ajustement de la modélisation aux fonctions mesurées conduit aux matrices de Mueller M qui décrivent, pour chaque harmonique, l'action de la ligne optique sur la polarisation du rayonnement incident :

$$\begin{pmatrix} s_0 \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}^{transmis} = M \begin{pmatrix} s_0 \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix}^{incident} \quad (V.1)$$

Une fois chaque matrice de Mueller M obtenue, nous l'invertissons et l'appliquons aux paramètres de Stokes mesurés dans les expériences présentées dans la suite, pour les corriger des distorsions introduites par les réflexions sur le(s) miroir(s) et déterminer les paramètres de Stokes caractérisant le rayonnement généré inconnu.

V-3.2 Etat complet de polarisation d'un rayonnement harmonique

Nous avons étudié successivement la génération dans : des molécules de diazote N_2 alignées par des impulsions IR femtosecondes polarisées linéairement, dans des molécules d'hexafluorure de soufre SF_6 par des impulsions polarisées elliptiquement, et enfin dans un gaz d'argon Ar par un schéma à deux impulsions de couleurs différentes (400 nm et 800 nm) polarisées circulairement.

En parallèle des mesures de polarimétrie moléculaire, une méthode de polarimétrie optique utilisant les lois de Malus a été mise en œuvre par le groupe Attophysique du LIDyL : elle permet de mesurer les paramètres de Stokes s_1 et s_2 et ainsi de déterminer sans ambiguïté l'orientation ψ de l'axe principal de l'ellipse de polarisation. Cependant, elle ne permet pas de mesurer le paramètre s_3 et donc de différencier un rayonnement polarisé circulairement d'une composante de lumière dépolarisée [17]. C'est donc en fait une borne supérieure du module de l'ellipticité notée ε_{ub} (pour *upper bound*) qui est déduite de ces mesures. Le module de l'ellipticité ainsi déterminé est donc surestimé dans le cas où le taux de polarisation P est inférieur à 1. Les apports de la polarimétrie moléculaire, par la mesure directe des trois paramètres de Stokes, résident alors en l'obtention des module et signe de l'ellipticité du rayonnement harmonique, aussi appelé hélicité, et par conséquent à la distinction entre les composantes circulaire et non polarisée de la lumière.

Dans les résultats ci-dessous, nous présenterons les paramètres de Stokes, directement mesurés à partir des MFPADs, ainsi que l'orientation ψ et l'ellipticité ε de l'ellipse de polarisation définies en fonction de ces paramètres dans la représentation de Born et Wolf [5] par les relations suivantes (cf. Chapitre IV) :

$$\begin{aligned}
\tan 2\psi &= \frac{s_2}{s_1} \\
\varepsilon &= \tan \chi \\
\sin 2\chi &= \frac{s_3}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}} \\
\varepsilon_{ub} &= \tan\left(\frac{1}{2} \arcsin(\sqrt{1 - s_1^2 - s_2^2})\right)
\end{aligned} \tag{V.2}$$

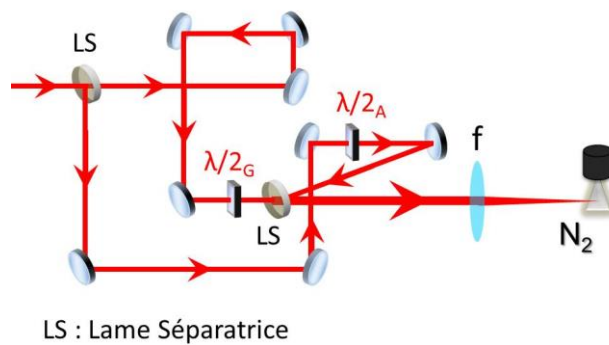
En pratique, la direction de la polarisation linéaire incidente du laser IR de génération et les positions des différentes optiques sont repérées par rapport à la verticale. C'est pourquoi, dans ce qui suit, nous définirons l'orientation des ellipses de polarisation mesurées par l'angle φ également repéré par rapport à la verticale :

$$\varphi = \psi + \frac{\pi}{2} \tag{V.3}$$

V-3.2.A HHG dans N₂ alignées par des impulsions IR polarisées linéairement

L'évolution de l'état de polarisation du rayonnement harmonique généré sur des molécules de N₂ alignées en fonction de l'angle d'alignement θ , repéré par rapport à l'axe de polarisation du laser de génération, a déjà fait l'objet d'études expérimentales utilisant des méthodes de polarimétrie optique [2,4,18], et théoriques [19]. En particulier, il a été montré que ces harmoniques, bien que générées par des impulsions laser polarisées linéairement, présentent une forte « ellipticité » pouvant atteindre des valeurs de 0.35 pour des molécules alignées à 60°, pour lesquelles la symétrie cylindrique autour de la polarisation du laser de génération est brisée [18]. Ce déphasage entre les composantes parallèle et perpendiculaire du champ harmonique a été attribué à des interférences entre différentes orbitales moléculaires (HOMO, HOMO-1) contribuant au processus HHG [3,4]. La mesure précise de la polarisation des harmoniques, et en particulier la norme et le signe de l'ellipticité, permet donc de caractériser des dynamiques électroniques attosecondes induites dans l'ion moléculaire entre l'ionisation et la recombinaison radiative.

Le dispositif de génération dans des molécules alignées utilisé dans nos expériences est schématisé sur la Figure V-12, sur laquelle sont également indiqués les principaux paramètres des impulsions laser utilisées pour l'alignement et la génération :



Impulsions IR	Génération	Alignement
E (μJ)	680	400
T _{FWHM} (fs)	56	56
P (W)	1,2.10 ¹⁰	7,1.10 ⁹
W ₀ (mm)	8	4
W _{0'} (μm)	30	50
S (cm ²)	2,8.10 ⁻⁵	7,9.10 ⁻⁵
I (W/cm ²)	4,3.10 ¹⁴	8,9.10 ¹³
Polarisation	Linéaire	Linéaire

Figure V-12 : Dispositif expérimental de l'étage de génération des harmoniques dans des molécules de N₂ alignées, et principaux paramètres des impulsions laser infrarouges de génération et d'alignement : énergie, durée, puissance, rayon du faisceau avant focalisation et au foyer, surface du spot lumineux au foyer, intensité crête et polarisation.

Dans ces conditions, l'efficacité de génération est estimée à 10^{-6} , c'est-à-dire qu'il faut environ 10^6 photons IR pour produire un photon XUV. L'angle d'alignement θ des molécules de N₂ est repéré par rapport à la direction verticale de la polarisation linéaire du laser IR de génération, et compté positivement dans le sens trigonométrique lorsque la lumière se propage vers l'observateur (cf. Figure V-20). Ces expériences nécessitent sur le plan optique un très bon recouvrement spatial et temporel des impulsions d'alignement et de génération. La qualité de l'alignement est contrôlée en sélectionnant le paquet d'onde rotationnel des molécules de diazote autour du demi-revival [20], par un retard entre les deux impulsions de $\Delta t = 4.2 \text{ ps}$ avec une stabilité de quelques femtosecondes [21].

Dans un premier temps, considérons les mesures de polarimétrie reposant sur l'analyse de la PI de l'hélium, qui s'apparente à une loi de Malus pour ce qui est de l'information accessible, pour un rayonnement généré dans des molécules de N₂ alignées à $+60^\circ$, 0° et -60° . L'étude ne concernera les harmoniques qu'à partir de H17, dont l'énergie est supérieure au potentiel d'ionisation de l'hélium (IP = 24.59 eV). La Figure V-13 présente le spectre harmonique généré dans des molécules de N₂ alignées à 60° par rapport à l'axe de polarisation verticale du laser de génération, contenant typiquement les harmoniques H9 à H21, et le spectre de photoélectrons associé après interaction du TIA avec le jet d'hélium.

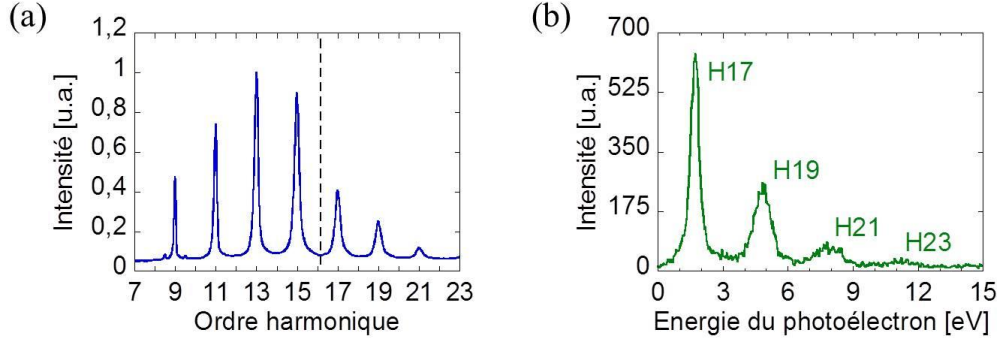


Figure V-13 : Spectre d'harmoniques d'ordre élevé générées dans des molécules de N_2 alignées à 60° par rapport à la polarisation verticale du laser de génération. Seules les harmoniques situées à droite de la ligne en pointillé, dont l'énergie est supérieure au potentiel d'ionisation de l'hélium, participent au processus de photoionisation (a). Spectre d'énergie cinétique des photoélectrons issus de la PI de l'hélium correspondant (b).

Pour chacune des trois mesures, la statistique est d'environ 6800, 4900 et 2300 événements respectivement pour les harmoniques H17, H19 et H21. Ci-dessous, les diagrammes bidimensionnels (V_{ze} , V_{xe}), qui représentent la projection de la sphère des vitesses des photoélectrons dans le plan de polarisation, donnent accès directement à la direction φ de l'axe principal de l'ellipse de polarisation pour chaque angle d'alignement (cf. Tableau V-2).

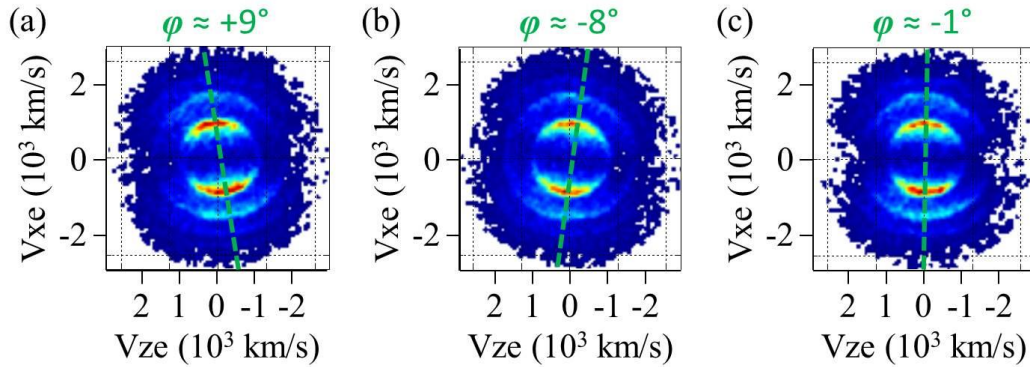


Figure V-14 : Diagrammes bidimensionnels (V_{ze} , V_{xe}) mesurés pour la PI de l'hélium induite par des harmoniques générées dans des molécules de N_2 alignées à $+60^\circ$ (a), -60° (b) et 0° (c). La direction de l'axe principal de l'ellipse de polarisation est représentée par le trait vert en pointillé et repérée par rapport à la verticale par l'angle φ .

Comme nous l'avons détaillé dans le Chapitre IV, les paramètres de Stokes s_1 et s_2 , décrivant l'orientation de l'axe principal de l'ellipse de polarisation, peuvent être extraits de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire $I(\chi_e, \gamma_e)$. La Figure V-15 présente les distributions $I(\chi_e, \gamma_e)$ pour les événements coïncidents (He^+ , e) induits par l'harmonique H17 pour les trois alignements discutés (a-c), ainsi que la projection $I(\gamma_e)$ sur l'axe vertical du cas 0° (d). Par souci de clarté, un ajustement des trois projections $I(\gamma_e)$ est également représenté (e) sur lequel on observe que les situations $+60^\circ$ et -60° sont

déphasées de quelques degrés (traits en pointillé rouge et vert), correspondant à l'orientation φ de l'ellipse, symétriquement par rapport au cas 0° (trait en pointillé bleu).

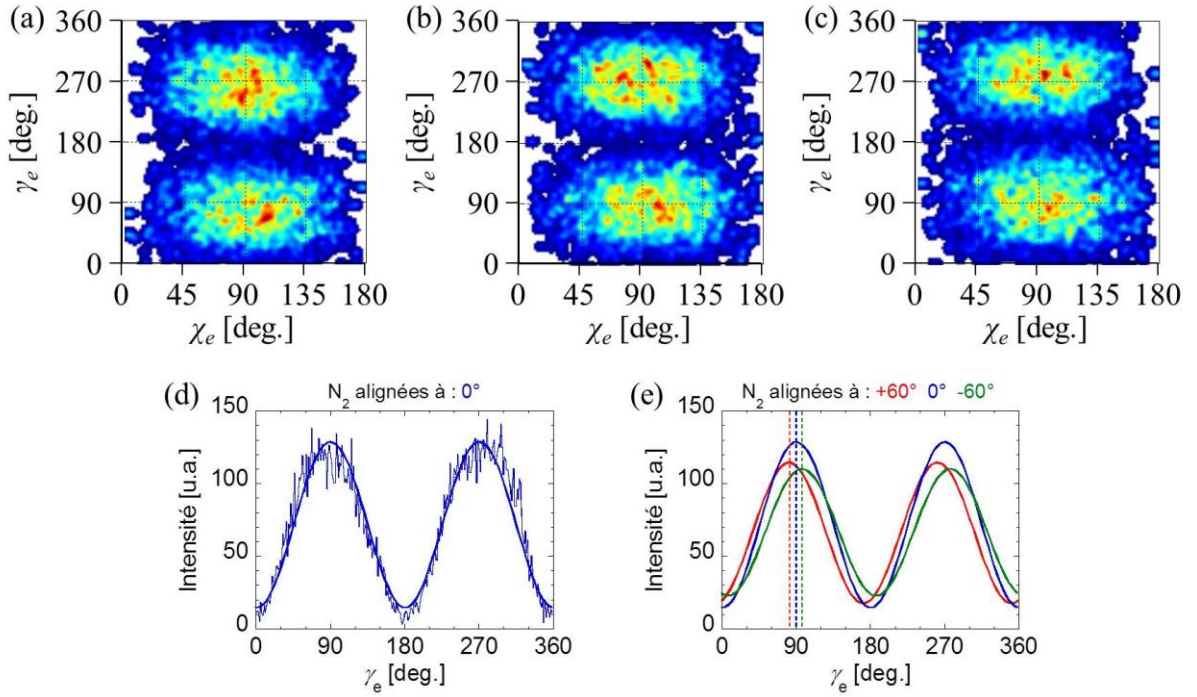


Figure V-15 : Diagrammes bidimensionnels $I(\chi_e, \gamma_e)$ des événements coïncidents (He^+, e) induits par l'harmonique H17 pour les alignements $+60^\circ$ (a), 0° (b) et -60° (c). Distribution azimutale $I(\gamma_e)$ du cas 0° , obtenue par projection de la distribution $I(\chi_e, \gamma_e)$ associée sur l'axe vertical, et ajustement correspondant (d), et ajustements des trois situations (e).

Le Tableau V-2 résume les paramètres de Stokes s_1 et s_2 des harmoniques H17, H19 et H21, mesurés à partir de l'hélium pour chaque alignement des molécules de N_2 , ainsi que l'orientation φ et la borne supérieure ε_{ub} du module de l'ellipticité déduites des équations (V.2).

Ces mesures montrent que l'orientation φ de l'axe principal de l'ellipse de polarisation du rayonnement HHG est inclinée dans le même quadrant angulaire que l'alignement des molécules de N_2 . Les ellipses mesurées pour des alignements $+60^\circ$ et -60° sont symétriques par rapport au cas 0° .

Ordre harmonique	H17			H19			H21		
Alignement moléculaire	+60°	0°	-60°	+60°	0°	-60°	+60°	0°	-60°
s_1	-0.87 (0.04)	-0.98 (0.04)	-0.87 (0.04)	-0.87 (0.04)	-0.92 (0.04)	-0.72 (0.04)	-0.73 (0.06)	-0.95 (0.07)	-0.58 (0.05)
s_2	-0.26 (0.02)	0.04 (0.02)	0.23 (0.02)	-0.29 (0.03)	0.02 (0.02)	0.20 (0.02)	-0.22 (0.04)	0.00 (0.04)	0.19 (0.03)
φ	8.4° (0.8°)	-1.2° (0.6°)	-7.5° (0.7°)	9.2° (0.9°)	-0.7° (0.7°)	-7.7° (0.9°)	8.3° (1.5°)	-0.1° (1.1°)	-9.0° (1.7°)
ε_{ub}	0.22 (0.05)	0.10 (0.10)	0.23 (0.04)	0.21 (0.05)	0.20 (0.05)	0.38 (0.03)	0.37 (0.05)	0.17 (0.11)	0.49 (0.04)

Tableau V-2 : Récapitulatif des résultats obtenus à partir de la PI de l'hélium : les paramètres de Stokes s_1 et s_2 , l'orientation φ et la borne supérieure ε_{ub} du module de l'ellipticité caractérisant l'état de polarisation des harmoniques H17, H19 et H21 générées dans des molécules de N_2 alignées à +60°, 0° et -60°. Ces données ne sont pas corrigées de la fonction de transmission de la ligne optique. Les incertitudes reportées entre parenthèses représentent un écart type.

Nous discutons maintenant les résultats obtenus par une mesure de polarimétrie complète, menée sur la PID de NO dans le cas où les molécules de N_2 sont alignées à +60°. Ci-dessous, la Figure V-16 rappelle le spectre des harmoniques générées et présente le spectre de photoélectrons enregistré après interaction du TIA avec le jet moléculaire de NO. Ici, l'harmonique H15 contribue aux processus de PID, le potentiel d'ionisation de l'état $c^3\Pi$ de NO (IP = 21.73 eV) étant plus faible que celui de l'hélium.

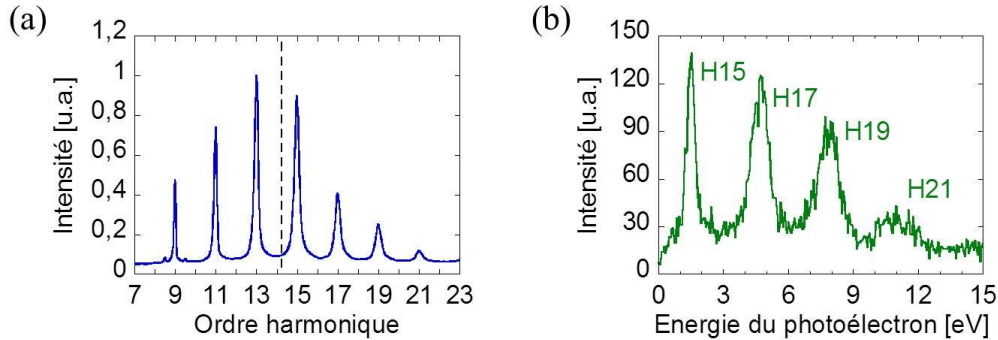


Figure V-16 : Spectre d'harmoniques d'ordre élevé générées dans des molécules de N_2 alignées à 60° par rapport à la polarisation verticale du laser de génération. Seules les harmoniques situées à droite de la ligne en pointillé, dont l'énergie est supérieure au potentiel d'ionisation de l'état $c^3\Pi$ de la molécule cible NO, participent au processus de photoionisation (a). Spectre d'énergie cinétique des photoélectrons issus de la PID de NO correspondant (b).

L'analyse angulaire de l'émission, dans le référentiel du laboratoire, des ions des événements coïncidents (N^+ , e) correspondant au processus (I), sélectionné en énergie pour chaque ordre harmonique, est résumée dans les diagrammes bidimensionnels $I(\chi, \gamma)$, comme représenté sur la Figure V-17 pour l'harmonique H17. Les paramètres de Stokes s_1 et s_2 ,

déduits de l'analyse de Fourier de ces graphiques, sont reportés dans le Tableau V-3 pour chaque harmonique.

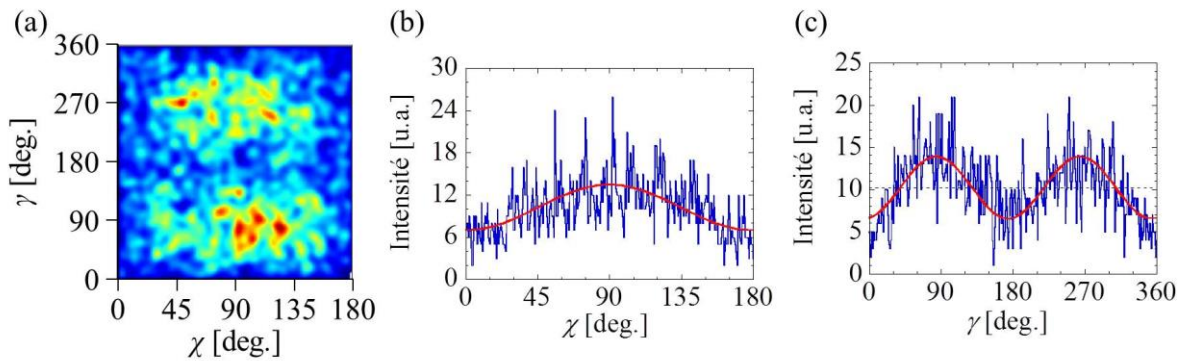


Figure V-17 : Diagramme bidimensionnel $I(\chi, \gamma)$ des événements coïncidents (N^+ , e) associés au processus (I) pour l'harmonique H17 générées dans des molécules de N_2 alignées à $+60^\circ$ (a). Projections polaire $I(\chi)$ (b) et azimutale $I(\gamma)$ (c) correspondantes.

La Figure V-18 montre les MFPADs réduites (moyennées sur l'angle azimutal γ) mesurées pour les harmoniques H15, H17, H19 et H21, pour une orientation de la molécule NO perpendiculaire à l'axe de propagation de la lumière, mettant ainsi en évidence le CDAD. Pour l'ensemble des harmoniques, la photoémission présente une faible anisotropie gauche-droite, favorisée dans le demi-plan $\phi_e = 90^\circ$ quand elle est perceptible. Par comparaison avec les MFPADs de référence enregistrées à SOLEIL (cf. Figure V-9), on conclut que le rayonnement incident possède une faible hélicité positive, caractérisée par un s_3 négatif.

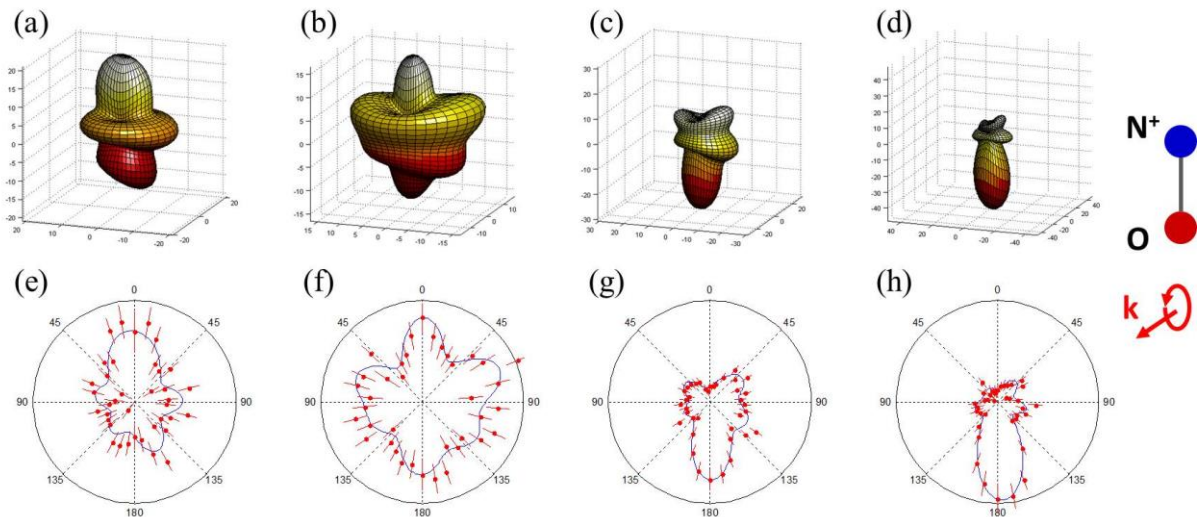


Figure V-18 : MFPADs réduites illustrant le faible dichroïsme circulaire observé dans le référentiel moléculaire pour les harmoniques H15 (a), H17 (b), H19 (c), H21 (d), et coupes correspondantes dans le plan de polarisation (e-h).

La détermination quantitative de l'amplitude et du signe de s_3 est réalisée en comparant la quantité $s_3 F_{11}$ à la fonction F_{11} de référence, comme représenté sur la Figure V-19. Celle-ci confirme que le paramètre s_3 est de faible amplitude, de l'ordre de 0.1 pour les harmoniques H15-H17 et 0.2 pour H19-H21, et de signe négatif.

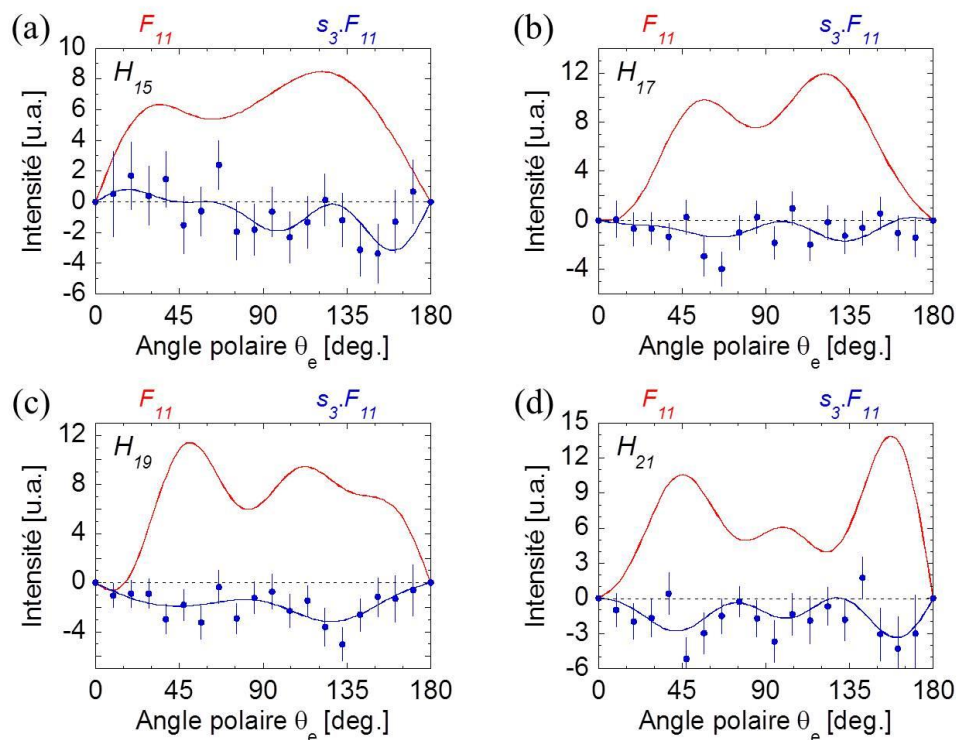


Figure V-19 : Produits $s_3 F_{11}$ (en bleu) et fonctions F_{11} de référence (en rouge) pour les harmoniques H15 (a), H17 (b), H19 (c) et H21 (d). Le trait plein bleu est un ajustement du produit $s_3 F_{11}$ par un développement en polynômes de Legendre.

Le Tableau V-3 présente les paramètres de Stokes mesurés par la polarimétrie moléculaire sur NO, ainsi que l'orientation φ et l'ellipticité ε de l'ellipse de polarisation pour les quatre harmoniques étudiées. Ces résultats caractérisent complètement le rayonnement qui induit les réactions de PID après la ligne optique, non corrigés de la fonction de transmission. On observe que les mesures de s_1 et s_2 pour les harmoniques H17 et H19 sont en accord raisonnable avec celles obtenues avec la cible d'hélium.

L'orientation de l'axe principal des ellipses, associées aux différentes harmoniques, fait un angle positif de quelques degrés par rapport à l'axe de référence de la polarisation du rayonnement IR de génération, se situant dans le même quadrant angulaire que l'axe des molécules N_2 alignées. On observe que le paramètre s_4 , qui décrit la composante de lumière non polarisée, prend des valeurs significatives en particulier pour H17.

Ordre harmonique	H15	H17	H19	H21
s_1	-0.83 (0.16)	-0.68 (0.08)	-0.78 (0.10)	-1.04 (0.27)
s_2	-0.28 (0.10)	-0.15 (0.06)	-0.20 (0.06)	-0.12 (0.14)
s_3	-0.15 (0.06)	-0.10 (0.03)	-0.26 (0.04)	-0.19 (0.06)
s_4	0.11 (0.16)	0.30 (0.08)	0.15 (0.10)	0.00 (0.26)
φ	9.3° (3.5°)	6.1° (2.4°)	7.2° (2.2°)	3.4° (3.9°)
ε	-0.09 (0.04)	-0.07 (0.03)	-0.16 (0.03)	-0.09 (0.04)

Tableau V-3 : Paramètres de Stokes, orientation φ et ellipticité ε décrivant l'ellipse de polarisation des harmoniques H15, H17, H19 et H21 générées sur des molécules de N_2 alignées à $+60^\circ$ par rapport à la polarisation verticale du laser de génération. Ces résultats, obtenus par la polarimétrie moléculaire, ne sont pas corrigés de la fonction de transmission de la ligne optique. Les incertitudes reportées entre parenthèses représentent un écart type.

Pour remonter à l'état de polarisation initial du rayonnement XUV généré, il est nécessaire de corriger ces données de la fonction de transmission de la ligne optique (cf. Eq. (V.1)) en utilisant les matrices de Mueller déterminées qui lui sont associées. Les résultats corrigés, ainsi que ceux obtenus par la polarimétrie optique pour des molécules de N_2 alignées à $+60^\circ$ et -60° auxquels ils peuvent être comparés en amont du miroir torique, sont reportés ci-dessous.

Ordre harmonique	Polarimétrie moléculaire N_2 alignées à $+60^\circ$			Polarimétrie optique (loi de Malus)					
	H15	H17	H19	N_2 alignées à $+60^\circ$			N_2 alignées à -60°		
s_1	-0.73	-0.55	-0.67	-0.75	-0.83	-0.74	-0.81	-0.89	-0.83
s_2	-0.28	-0.15	-0.17	-0.13	-0.06	-0.01	0.27	0.24	0.19
s_3	-0.27	-0.14	-0.35						
s_4	0.17	0.41	0.22						
φ	10.5°	7.5°	7.3°	4.9°	2.1°	0.5°	-9.1°	-7.5°	-6.5°
ε	-0.17	-0.12	-0.24						
ε_{ub}	0.35	0.52	0.43	0.37	0.30	0.39	0.28	0.21	0.29

Tableau V-4 : Résultats de la polarimétrie moléculaire présentés dans le Tableau V-3 corrigés de la fonction de transmission, et mesures optiques pour des molécules de N_2 alignées à $+60^\circ$ et -60° . Les incertitudes sur les paramètres de l'ellipse de polarisation en amont du miroir sont comparables ici à celles caractérisant les mêmes paramètres directement mesurés (Tableau V-3).

Ces trois harmoniques présentent les mêmes propriétés à savoir que l'axe principal de l'ellipse de polarisation est incliné de quelques degrés (entre 5 et 10°) par rapport à la polarisation verticale du laser IR de génération, dans le même quadrant polaire que l'orientation des molécules N_2 alignées, et que l'hélicité du rayonnement est positive, ce qui traduit le fait que l'ellipse de polarisation est décrite par l'extrémité du champ électrique dans le sens trigonométrique (gauche). Les valeurs de l'orientation φ mesurée et de la borne supérieure du module de l'ellipticité ε_{ub} , que nous déduisons des mesures de s_1 et s_2 , sont en accord raisonnable avec les résultats des mesures optiques réalisées *in situ* et reportées antérieurement dans la littérature [2,4,18]. Le schéma de la Figure V-20 rappelle les conventions de signe utilisées pour les paramètres de Stokes [5], et représente l'orientation et l'hélicité de l'ellipse de polarisation obtenues pour l'harmonique H17 pour l'alignement des molécules de N_2 considéré. Les résultats de Zhou *et al.* [18] sont également inclus dans cette figure pour comparaison. Si on retrouve bien les valeurs de la borne supérieure du module de l'ellipticité ε_{ub} mesurées par polarimétrie optique, l'ellipticité réelle ε mesurée pour la première fois est inférieure pour moitié environ à la quantité ε_{ub} .

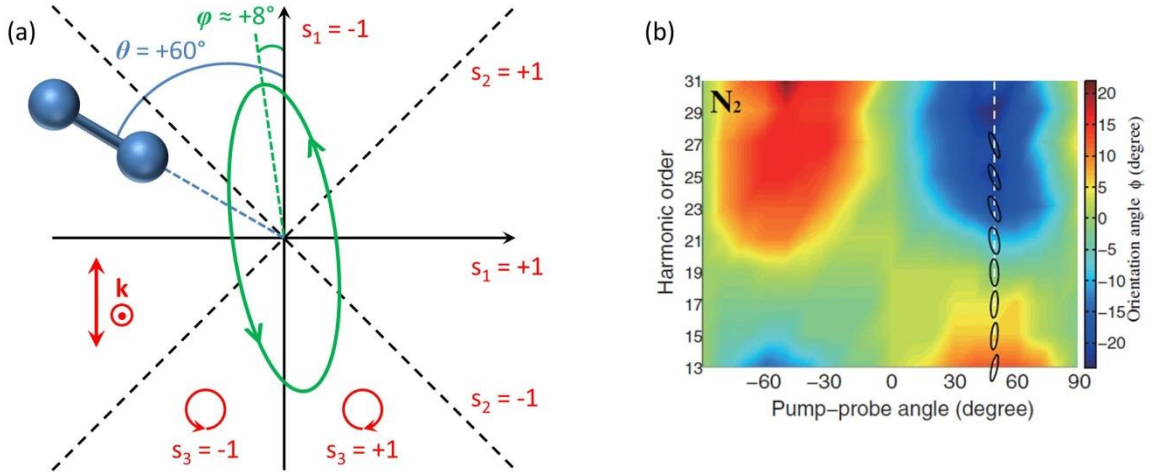


Figure V-20 : Schéma présentant les conventions de signe des paramètres de Stokes, l'orientation et le sens de parcours de l'ellipse de polarisation de l'harmonique H17, générée dans des molécules de N_2 alignées à 60° par rapport à la polarisation verticale du laser de génération (a). Carte interpolée de l'orientation de l'ellipse de polarisation (en degrés) des harmoniques H13 à H31, générées dans N_2 pour différentes orientations de la molécule, extraite de l'article publié par Zhou *et al.* [18] (b).

De cette mesure complète par polarimétrie moléculaire il apparaît aussi, pour la première fois, que le rayonnement HHG est partiellement polarisé, avec un taux de dépolarisation s_4 pouvant atteindre de l'ordre de 40 % pour l'harmonique H17. Pour comprendre ce taux de dépolarisation, des simulations basées sur l'utilisation des éléments de matrice dipolaire de photoionisation, pour décrire la recombinaison électronique, ont été menées par S. Weber et collaborateurs, impliquant des variations spatiales et temporelles du laser et des conditions de génération : si elles permettent de décrire un processus de dépolarisation, elles ne rendent compte que d'une dépolarisation maximale de l'ordre de 8 % à l'étape actuelle de ce travail.

V-3.2.B HHG dans SF₆ par des impulsions IR polarisées elliptiquement

Dans cette partie, nous considérons la manière la plus spontanée qui soit pour générer un rayonnement HHG polarisé elliptiquement, à savoir utiliser des impulsions IR polarisées elliptiquement et transférer aux harmoniques une part de cette ellipticité. Cependant, l'efficacité de génération décroît exponentiellement avec l'ellipticité du laser de génération [22], limitant l'ellipticité des harmoniques produites dans les gaz rares à 20 % [17]. Récemment, Ferré *et al.* [23] ont généré des harmoniques dans SF₆, à partir d'un laser polarisé elliptiquement, avec une bonne efficacité. L'analyse optique et la mesure du dichroïsme circulaire des photoélectrons induit dans des molécules chirales (PECD) ont montré que ces harmoniques avaient une ellipticité nettement supérieure à celle de l'IR incident, attribuée dans ce travail à la présence de résonances sous le potentiel d'ionisation et dans le continuum d'ionisation [23].

La Figure V-21 présente le dispositif de génération, ainsi que les paramètres des impulsions IR utilisées.

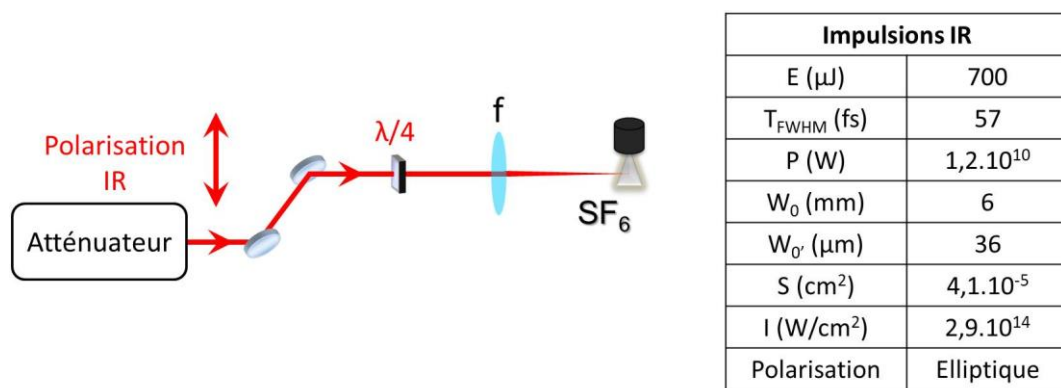


Figure V-21 : Dispositif expérimental de l'étage de génération des harmoniques dans des molécules de SF₆, et principaux paramètres des impulsions laser infrarouges de génération : énergie, durée, puissance, rayon du faisceau avant focalisation et au foyer, surface du spot lumineux au foyer, intensité crête et polarisation.

La rotation d'un angle α_{IR} de la lame quart d'onde, $\lambda/4$, induit deux effets sur le rayonnement IR initial : d'une part elle introduit un déphasage entre les composantes du champ électrique se propageant sur ses axes lent et rapide, qui se traduit par la création d'ellipticité, et d'autre part elle fait tourner l'axe principal de l'ellipse de polarisation de ce même angle α_{IR} . La position $\alpha_{IR} = 0^\circ$ a été choisie pour qualifier une orientation de la lame pour laquelle un de ses deux axes optiques est vertical. Dans ces expériences, nous avons introduit des ellipticités $\varepsilon_{IR} = 0.1$ et $\varepsilon_{IR} = 0.2$ dans l'IR de génération en contrôlant la position des axes lent et rapide vis-à-vis de sa polarisation linéaire incidente. Les rotations correspondantes de la lame quart d'onde sont repérées par $\alpha_{IR} = -5.7^\circ$ ($\tan 5.7 = 0.1$) et $\alpha_{IR} = -11.5^\circ$ ($\tan 11.5 = 0.2$) respectivement.

La Figure V-22 présente le spectre harmonique généré dans des molécules de SF_6 par un laser IR polarisé elliptiquement ($\varepsilon_{\text{IR}} = +0.2$), et le spectre de photoélectrons correspondant après interaction du faisceau HHG avec les molécules de NO.

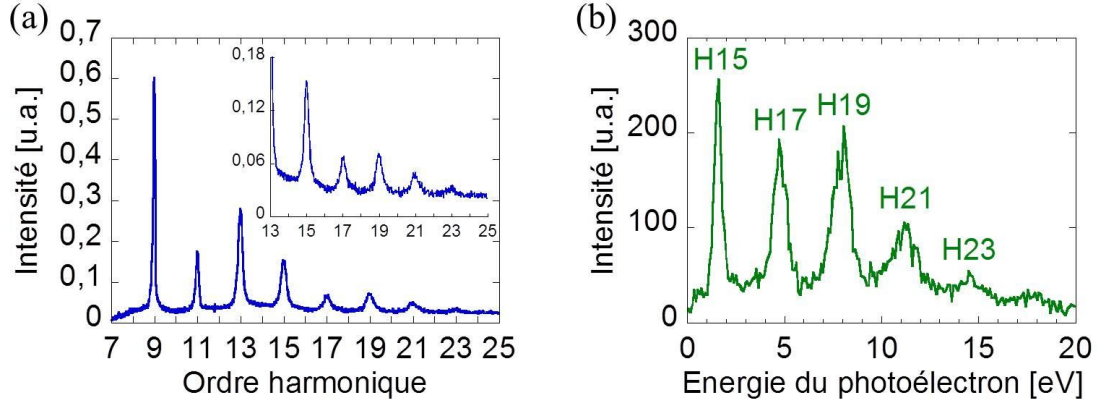


Figure V-22 : Spectre d'harmoniques d'ordre élevé générées dans des molécules de SF_6 par des impulsions IR polarisées elliptiquement, $\varepsilon_{\text{IR}} = +0.2$ (a). Spectre d'énergie cinétique des photoélectrons issus de la PID de NO correspondant (b).

Les paramètres de Stokes s_1 et s_2 , issus de l'analyse de la distribution angulaire des ions N^+ de NO, pour les harmoniques H15 à H21, et des photoélectrons de l'hélium, pour les harmoniques H17 à H21, sont résumés dans le Tableau V-5, ainsi que l'orientation φ et la borne supérieure du module de l'ellipticité ε_{ub} de l'ellipse de polarisation. On observe une variation significative de l'orientation de l'ellipse de polarisation, notamment entre les harmoniques H15 et H17, qui sera comparée aux résultats récents de Ferré *et al.* [24] après correction de la fonction de transmission. Le paramètre s_3 , l'ellipticité ε déduite des valeurs de s_1 , s_2 et s_3 , ainsi que le taux de dépolarisation s_4 mesurés, sont extraits de l'analyse des mesures de PID de la cible NO. Ils mettent en évidence une valeur remarquable de l'ellipticité ε , illustrée par le dichroïsme circulaire important observé dans le référentiel moléculaire comme présenté dans la Figure V-23 ci-dessous.

Ordre harmonique	H15	H17		H19		H21	
Cible	NO	NO	He	NO	He	NO	He
s_1	-0.35 (0.08)	-0.30 (0.06)	-0.42 (0.03)	-0.68 (0.09)	-0.71 (0.04)	-0.68 (0.11)	-0.73 (0.04)
s_2	0.18 (0.07)	-0.14 (0.06)	-0.20 (0.03)	-0.43 (0.07)	-0.50 (0.03)	-0.49 (0.10)	-0.46 (0.03)
s_3	0.58 (0.05)	0.65 (0.04)		0.47 (0.03)		0.38 (0.05)	
s_4	0.30 (0.06)	0.27 (0.04)		0.07 (0.07)		0.08 (0.10)	
φ	-13.7° (5.5°)	12.5° (4.8°)	13.0° (1.8°)	16.3° (2.7°)	17.6° (1.2°)	17.9° (3.5°)	16.2° (1.1°)
ε	0.53 (0.07)	0.61 (0.05)		0.27 (0.03)		0.22 (0.04)	
ε_{ub}	0.66 (0.06)	0.71 (0.05)	0.60 (0.03)	0.33 (0.08)	0.26 (0.04)	0.30 (0.11)	0.27 (0.04)

Tableau V-5 : Caractérisation de l'ellipse de polarisation des harmoniques H15 à H21, par la PID de NO, et H17 à H21, par la PI de l'hélium, générées dans des molécules de SF₆ par des impulsions IR polarisées elliptiquement ($\varepsilon_{IR} = +0.2$). Les incertitudes reportées entre parenthèses représentent un écart type.

Les MFPADs réduites induites par les harmoniques H15 à H21 mettant en évidence le CDAD sont reportées dans les Figure V-23 (a) et (b), pour une molécule de NO orientée perpendiculairement à la direction de propagation du rayonnement HHG. On observe dans ce cas très clairement l'asymétrie gauche-droite qui correspond à une émission privilégiée dans le demi-plan caractérisé par l'angle azimutal $\phi_e = 270^\circ$ (Figure III-2 du Chapitre III). La comparaison avec les MFPADs de référence mesurées à SOLEIL, Figure V-23 (c) et (d), révèle que les harmoniques générées possèdent toutes une hélicité négative.

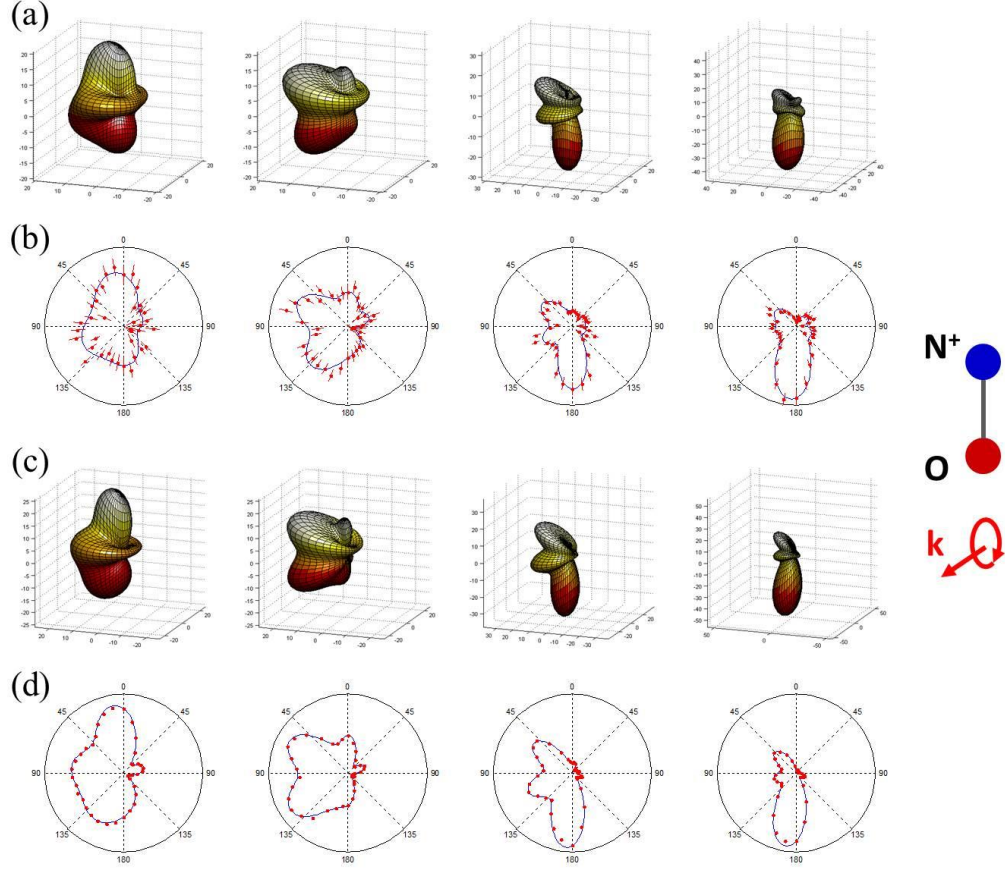


Figure V-23 : MFPADs réduites induites par les harmoniques H15 à H21 (de gauche à droite) générées dans des molécules de SF_6 par des impulsions IR polarisées elliptiquement $\varepsilon_{IR} = +0.2$ (a), et coupes correspondantes dans le plan de polarisation (b). MFPADs de référence (c) et coupes (d) mesurées auprès du rayonnement synchrotron aux énergies de chaque harmonique, pour une lumière polarisée purement circulairement droite ($s_3 = +1$).

Les paramètres de Stokes s_3 déduits de la mesure du produit $s_3 F_{11}$ présentés dans la Figure V-24 pour les harmoniques H15 à H21, variant de 0.6 à 0.4, sont reportés dans le Tableau V-5.

Comme précédemment (partie V-3.2.A), nous procédons à la correction des paramètres mesurés ci-dessus, en utilisant les matrices de Mueller décrivant la fonction de transmission du miroir torique, pour remonter aux caractéristiques de l'état de polarisation du rayonnement harmonique généré, présentées dans le Tableau V-6. Pour repérer l'orientation de l'ellipse de polarisation par rapport à l'axe principal de l'ellipse du rayonnement IR de génération, qui est le plus pertinent dans la présentation du résultat global, nous introduisons l'angle $\varphi_e = \varphi - \alpha_{IR}$.

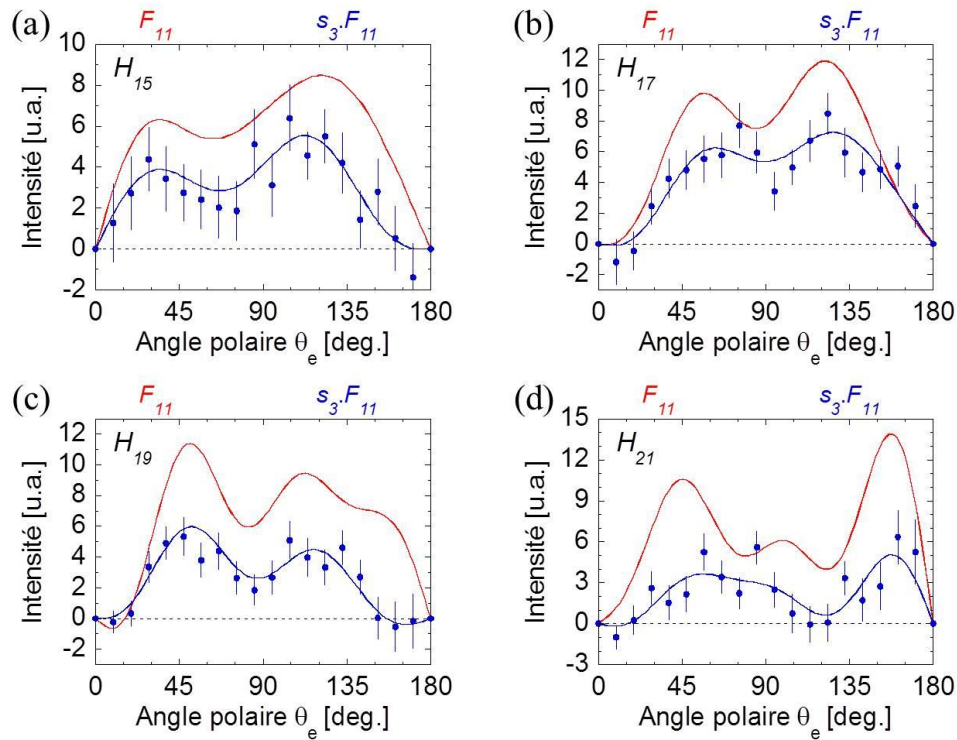


Figure V-24 : Produits $s_3 F_{11}$ (en bleu) et fonctions F_{11} de référence (en rouge) pour les harmoniques H15 (a), H17 (b), H19 (c) et H21 (d), générées dans des molécules de SF_6 par des impulsions IR polarisées elliptiquement ($\varepsilon_{IR} = 0.2$). Le trait plein bleu est un ajustement du produit $s_3 F_{11}$ par un développement en polynômes de Legendre.

Ordre harmonique	H15	H17	H19	H21
s_1	-0.11	-0.10	-0.53	-0.57
s_2	0.02	-0.27	-0.59	-0.67
s_3	0.64	0.64	0.44	0.19
s_4	0.35	0.30	0.09	0.10
φ	-5.9°	34.8°	24.0°	24.8°
ε	0.84	0.65	0.26	0.11
ε_{ub}	0.89	0.74	0.34	0.25
$\varphi_e = \varphi - \alpha_{IR}$	5.6°	46.3°	35.5°	36.3°

Tableau V-6 : Résultats de la polarimétrie moléculaire présentés dans le Tableau V-5 corrigés de la fonction de transmission. L'angle φ_e défini par $\varphi_e = \varphi - \alpha_{IR}$ repère l'orientation de l'axe principal de l'ellipse de polarisation du rayonnement harmonique par rapport à celle α_{IR} de l'ellipse de polarisation de l'IR de génération (pour la mesure discutée ici, $\varepsilon_{IR} = +0.2$ et $\alpha_{IR} = -11.5^\circ$).

Le rayonnement harmonique décrit dans le Tableau V-6 met en évidence des caractéristiques remarquables, dont certaines peuvent être comparées aux résultats de polarimétrie optique sur ce système reportées par Ferré *et al.* [23,24]. L'ellipticité ε mesurée

prend des valeurs élevées, de l'ordre de $+0.8/+0.9$ proches de celle d'un rayonnement polarisé circulairement pour l'harmonique H15, puis elle décroît progressivement avec l'ordre de l'harmonique tout en restant de signe positif pour le cas considéré $\varepsilon_{IR} = 0.2$; ces valeurs de ε sont proches de celles obtenues ici pour la borne supérieure du module de l'ellipticité ε_{ub} , qui est trouvée en bon accord avec les valeurs de ε_{ub} de Ferré *et al.* [23], notamment pour H15 et H17. L'orientation de l'ellipse du rayonnement HHG, repérée par rapport à l'axe principal de l'ellipse du rayonnement IR de génération, présente une variation brutale entre l'harmonique H15 et l'harmonique H17 atteignant des valeurs de l'ordre de 30 et 40 degrés pour les harmoniques suivantes. Ce résultat est aussi en accord avec les résultats publiés de polarimétrie optique, bien que l'on n'observe pas pour cette mesure le changement de signe reporté par Ferré *et al.* [24] : on note cependant que l'incertitude sur l'orientation est plus importante dans nos mesures pour H15 que pour les autres harmoniques, du fait de la moindre qualité statistique de H15 d'une part et du caractère quasi-circulaire de l'ellipse d'autre part.

Pour conclure cette partie, le Tableau V-7 présente les résultats, non corrigés de la fonction de transmission, obtenus dans la PID de NO pour deux mesures additionnelles impliquant des ellipticités incidentes du laser de génération valant $+0.2$ et -0.2 .

Ordre harmonique	H15		H17		H19		H21	
Ellipticité	« 0.2 »	« -0.2 »	« 0.2 »	« -0.2 »	« 0.2 »	« -0.2 »	« 0.2 »	« -0.2 »
s_1	-0.38 (0.11)	-0.56 (0.13)	-0.45 (0.12)	-0.58 (0.11)	-0.66 (0.12)	-0.74 (0.12)	-0.73 (0.16)	-0.65 (0.11)
s_2	0.18 (0.10)	-0.24 (0.11)	-0.06 (0.10)	0.01 (0.08)	-0.55 (0.12)	0.36 (0.08)	-0.30 (0.11)	0.22 (0.08)
s_3	0.57 (0.08)	-0.60 (0.06)	0.62 (0.05)	-0.58 (0.04)	0.51 (0.05)	-0.37 (0.05)	0.26 (0.07)	-0.36 (0.05)
s_4	0.29 (0.09)	0.14 (0.10)	0.23 (0.08)	0.18 (0.09)	0.00 (0.11)	0.10 (0.10)	0.17 (0.15)	0.22 (0.10)
φ	-12.9° (6.8°)	11.7° (5.2°)	3.6° (6.3°)	-0.3° (3.9°)	20.1° (4.0°)	-13.0° (3.2°)	11.3° (4.4°)	-9.5° (3.4°)
ε	0.51 (0.09)	-0.41 (0.07)	0.51 (0.09)	-0.41 (0.06)	0.28 (0.04)	-0.21 (0.04)	0.16 (0.05)	-0.25 (0.04)
ε_{ub}	0.64 (0.08)	0.49 (0.10)	0.61 (0.10)	0.51 (0.09)	0.28 (0.13)	0.31 (0.11)	0.35 (0.14)	0.43 (0.08)

Tableau V-7 : Caractérisation de l'ellipse de polarisation des harmoniques H15 à H21, générées dans des molécules de SF_6 par des impulsions IR polarisées elliptiquement ($\varepsilon_{IR} = 0.2$ et $\varepsilon_{IR} = -0.2$), par la PID de NO. Les incertitudes reportées entre parenthèses représentent un écart type.

Ci-dessous sont tracées, pour chaque harmonique des deux mesures considérées dans le Tableau V-7, les ellipses de polarisation reconstruites à partir des paramètres de Stokes non corrigés (a) et corrigés (b) de la fonction de transmission.

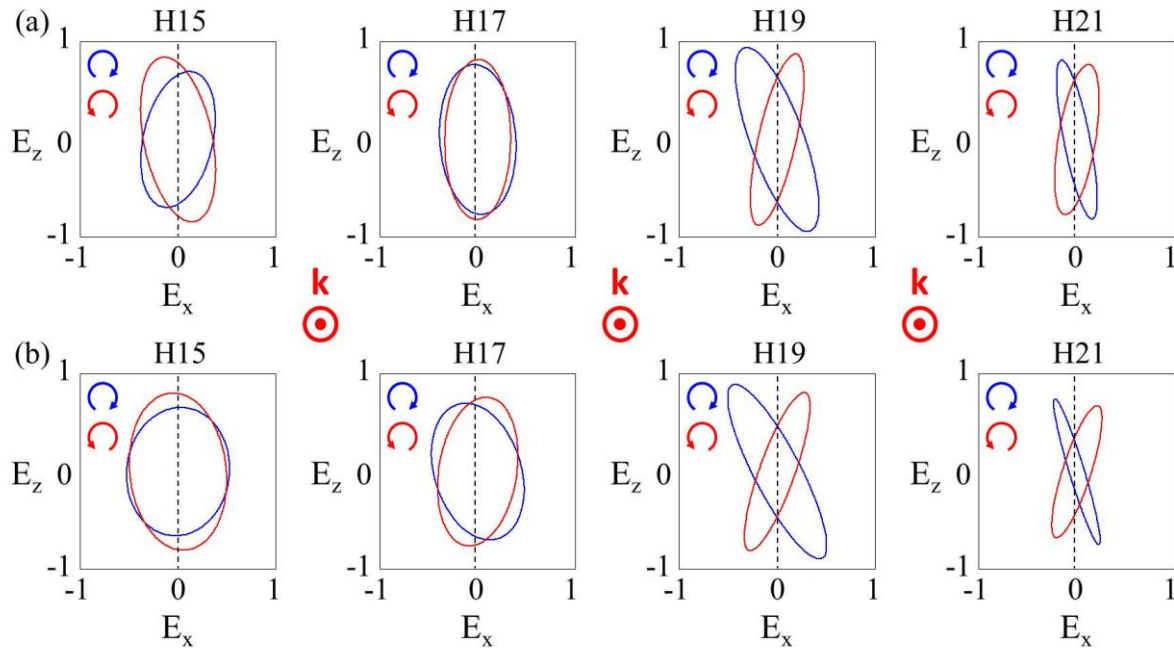


Figure V-25 : Ellipses de polarisation reconstruites à partir des paramètres de Stokes non corrigés (a) et corrigés (b) de la fonction de transmission pour les harmoniques H15 à H21, générées dans des molécules de SF_6 par des impulsions IR polarisées elliptiquement d'ellipticité $\varepsilon_{IR} = 0.2$ (en bleu) et $\varepsilon_{IR} = -0.2$ (en rouge).

V-3.2.C HHG à deux couleurs dans Ar par des impulsions polarisées circulairement

Très récemment, Fleischer *et al.* [25] ont proposé un schéma de génération dans un milieu isotrope d'atomes d'argon, impliquant l'utilisation de deux impulsions laser de couleurs différentes polarisées elliptiquement avec des hélicités opposées. En se basant sur la conservation du moment angulaire entre les photons absorbés et le photon émis, ils ont démontré la possibilité de générer efficacement un rayonnement harmonique polarisé elliptiquement. En particulier, pour des impulsions de génération ω et 2ω polarisées circulairement droite et gauche, le spectre HHG montre une extinction des harmoniques 3ω et les harmoniques $3\omega+1$ et $3\omega-1$ sont polarisées circulairement avec des hélicités opposées. Cette caractéristique a été utilisée pour mesurer le dichroïsme circulaire magnétique d'une feuille de cobalt au seuil d'absorption de la couche M [26].

Nous présentons ici certains résultats préliminaires, en cours d'analyse, obtenus dans nos expériences de polarimétrie moléculaire pour ce schéma de génération ($\omega+2\omega$) avec des impulsions incidentes polarisées circulairement gauche et droite.

Le dispositif de génération à deux couleurs ($\omega = 800\text{nm}$ et $2\omega = 400\text{nm}$) dans des atomes d'argon est représenté sur la Figure V-26, avec les principaux paramètres des impulsions laser utilisées.

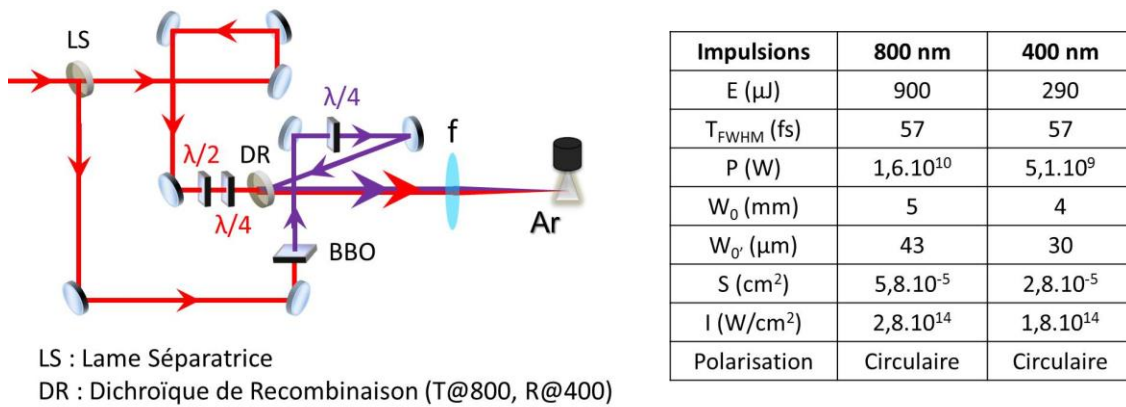


Figure V-26 : Dispositif expérimental de l'étage de génération des harmoniques à deux couleurs dans des atomes d'argon, et principaux paramètres des impulsions laser de génération : énergie, durée, puissance, rayon du faisceau avant focalisation et au foyer, surface du spot lumineux au foyer, intensité crête et polarisation.

La Figure V-27 présente les spectres harmoniques générés dans un gaz atomique d'argon par ces deux impulsions $\omega = 800\text{nm}$ et $2\omega = 400\text{nm}$, mesurés par le spectromètre XUV (a-b) d'une part, et par photoionisation (c-d) d'autre part. Dans le cas où elles présentent la même polarisation linéaire, spectre (a), l'ensemble des harmoniques paires et impaires sont générées (l'atténuation des harmoniques H18 et H20 est attribuée à un défaut d'efficacité du détecteur du spectromètre XUV). Pour des impulsions incidentes polarisées circulairement avec des hélicités opposées, spectre (b), on observe effectivement l'extinction des harmoniques 3ω . Les spectres en énergie des photoélectrons correspondants, mesurés sur les cibles d'hélium (c) et de NO (d), reproduisent ces comportements.

Dans la suite, nous nous intéressons au signe et à l'amplitude de l'ellipticité des harmoniques H16 et H17 générées par les deux impulsions polarisées circulairement, en considérant les deux configurations symétriques où ω et 2ω sont respectivement droite et gauche, et l'inverse. Sur la Figure V-28 (a) et (b) sont représentées les MFPADs réduites résultant de la PID de la molécule NO induite par les harmoniques H16 et H17 dans les deux configurations. Pour chacune d'elles, le fort dichroïsme circulaire observé traduit une ellipticité élevée du rayonnement. L'inversion de l'asymétrie gauche-droite dans le plan de polarisation entre H16 et H17 reflète des hélicités opposées entre les deux harmoniques. Enfin, cette hélicité des deux harmoniques change de signe lorsqu'on passe d'une configuration à l'autre, c'est-à-dire lorsqu'on change le signe de l'ellipticité des deux ondes incidentes ω et 2ω .

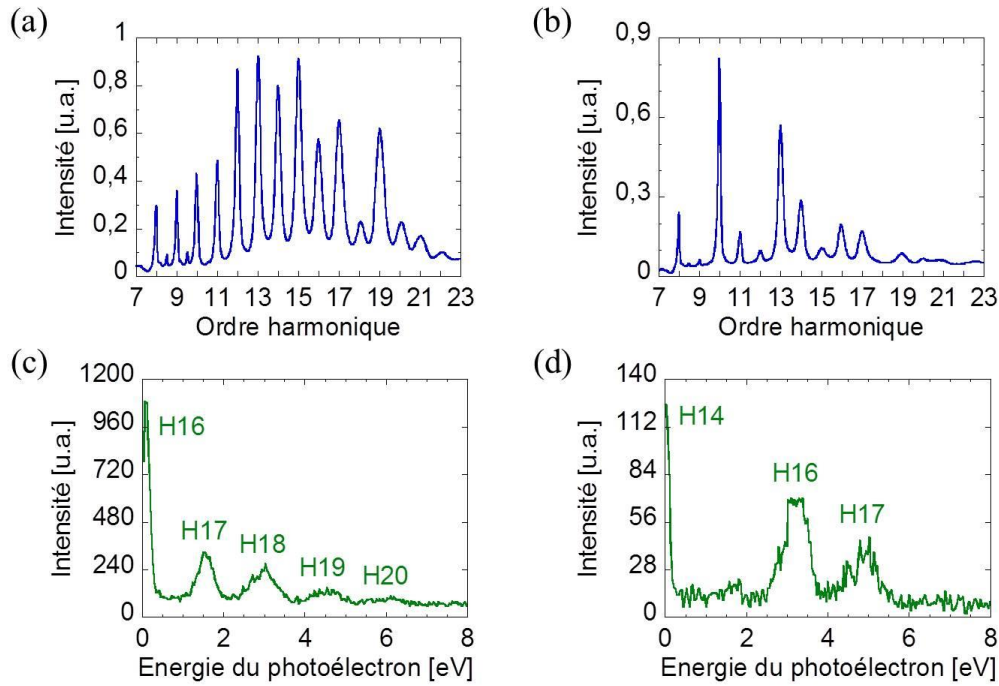


Figure V-27 : Spectres d'harmoniques d'ordre élevé générées dans un gaz atomique d'argon par un mélange d'impulsions ($\omega = 800\text{nm}$ et $2\omega = 400\text{nm}$) : ω et 2ω ont la même polarisation linéaire et toutes les harmoniques paires et impaires sont générées (a), ω et 2ω sont polarisées circulairement avec des hélicités opposées et les harmoniques 3ω sont éteintes (b). Spectres d'énergie cinétique des photoélectrons correspondant mesurés dans l'hélium (c) et dans NO (d). Dans le spectre (a), l'atténuation des harmoniques H18 et H20 résulte d'un défaut d'efficacité du détecteur du spectromètre XUV.

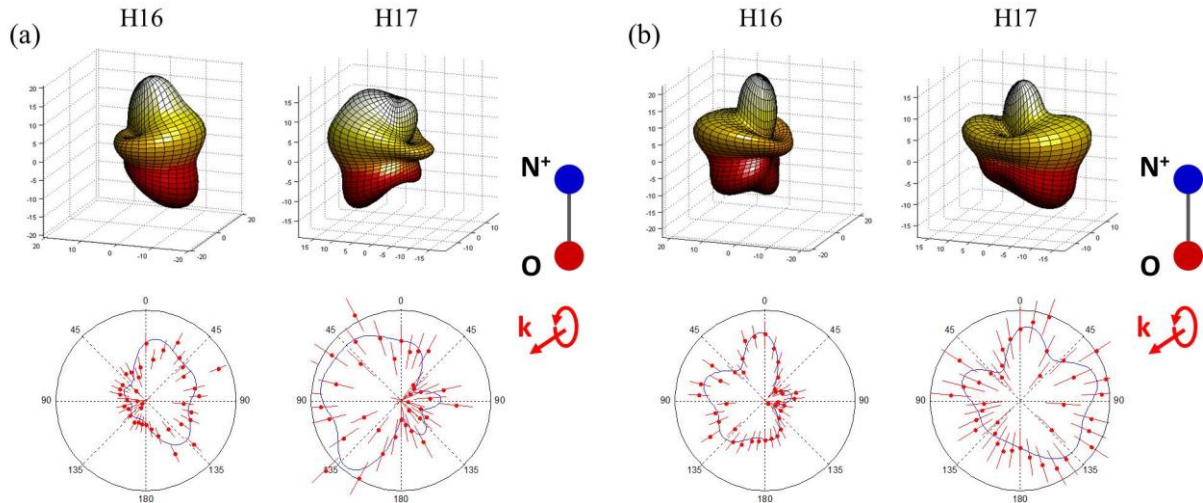


Figure V-28 : MFPADs réduites induites par les harmoniques H16 et H17 générées dans des atomes d'argon par deux impulsions ω et 2ω polarisées circulairement, pour les deux configurations symétriques.

Les produits $s_3 F_{11}$, extraits des MFPADs ci-dessus, sont tracés sur la Figure V-29 pour les harmoniques H16 et H17 dans les deux configurations discutées. Par comparaison avec les fonctions F_{11} de référence, Figure V-8, on déduit ici les paramètres de Stokes $s_3^{H16} = -0.67$ et $s_3^{H17} = 0.59$ (a), et $s_3^{H16} = 0.75$ et $s_3^{H17} = -0.27$ (b). Les ellipticités correspondantes, mesurées à partir de s_1 , s_2 et s_3 , valent respectivement $\varepsilon^{H16} = -0.67$ et $\varepsilon^{H17} = 0.75$ (a), et $\varepsilon^{H16} = 0.85$ et $\varepsilon^{H17} = -0.40$ (b).

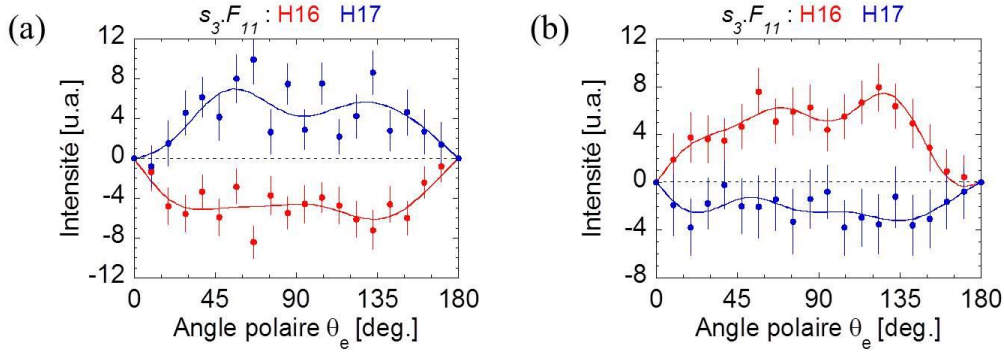


Figure V-29 : Produits $s_3 F_{11}$ associés aux MFPADs réduites présentées dans la Figure V-28.

Ces analyses préliminaires mettent en avant le fort potentiel de ce schéma ($\omega + 2\omega$) pour générer des impulsions XUV polarisées elliptiquement et circulairement.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que la méthode de polarimétrie moléculaire, qui permet la détermination complète de l'état de polarisation de la lumière, peut être appliquée à l'analyse d'un rayonnement harmonique généré avec un taux de répétition de 1 kHz.

Nous avons étudié trois situations conduisant à la production d'impulsions harmoniques XUV de polarisation elliptique du fait de la brisure de symétrie caractérisant le processus de génération. L'ensemble des paramètres décrivant l'état complet de polarisation sous la forme des paramètres de Stokes normalisés s_1 , s_2 et s_3 , dont on déduit le degré de dépolarisation du rayonnement s_4 , et des paramètres φ , ε et $P = 1 - s_4$, représentant l'orientation, l'ellipticité et le degré de polarisation du rayonnement, ont été mesurés et présentés. L'extraction de la borne supérieure du module de l'ellipticité, notée ε_{ub} , est explicitée en vue de la comparaison des résultats de polarimétrie moléculaire avec ceux de polarimétrie optique qui conduit aux paramètres (φ et ε_{ub}), reportés dans la littérature et mesurés sur la ligne de lumière PLFA par le groupe Attophysique du LIDyL.

Ces résultats démontrent que l'ellipticité ε atteint effectivement des valeurs remarquables, proches de 1 ou -1, notamment dans le cas de la lumière générée par interaction entre un faisceau IR d'ellipticité $\varepsilon_{IR} = 0.2$ ou $\varepsilon_{IR} = -0.2$ avec une cible moléculaire de SF_6 , ou combinant deux faisceaux de génération à 800 nm et 400 nm polarisées circulairement et

une cible atomique d'argon. Pour la génération d'harmoniques d'ordre élevé induite par interaction entre un laser IR et une cible moléculaire de N_2 alignées, ils mettent en évidence une dépolarisation significative du rayonnement généré : la valeur élevée du paramètre ε_{ub} mesuré en polarimétrie optique résulte alors d'une ellipticité moindre mais aussi de la dépolarisation du rayonnement. L'origine de la dépolarisation observée est actuellement explorée par S. Weber et collaborateurs, dans une simulation du processus de recombinaison s'appuyant sur les dipôles de photoionisation de la molécule N_2 calculés par R. R. Lucchese (Texas A&M University).

Du fait de la cadence de la source harmonique limitée à 1 kHz, la qualité statistique des mesures de polarimétrie moléculaire est limitée à cette étape : l'analyse des résultats obtenus se poursuit, incluant une simulation des largeurs instrumentales, en vue de préciser plus avant les incertitudes sur l'ensemble des paramètres. La comparaison approfondie entre les mesures de polarimétrie moléculaire et celles de polarimétrie optique réalisée parallèlement sur PLFA est en cours.

La discussion des résultats présentés illustre clairement le gain potentiel, pour l'application de la méthode de polarimétrie moléculaire à l'analyse de l'état de polarisation du rayonnement harmonique, d'une augmentation du taux de répétition de la source : une cadence de 10 kHz sera par exemple disponible sur la ligne FAB10 sur ATTOLAB. D'autres améliorations peuvent aussi être proposées, impliquant par exemple la mise en route de la focalisation des ions fragments sur le spectromètre CV^B -80, et l'amélioration du vide dans la chambre d'interaction.

Références

- [1] K. Veyrinas, C. Elkharrat, S. Marggi Poullain, N. Saquet, D. Dowek, R. R. Lucchese, G. A. Garcia, and L. Nahon, *Phys. Rev. A* **88**, 063411 (2013).
- [2] J. Levesque, Y. Mairesse, N. Dudovich, H. Pépin, J.-C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 243001 (2007).
- [3] O. Smirnova, S. Patchkovskii, Y. Mairesse, N. Dudovich, D. Villeneuve, P. Corkum, and M. Y. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 063601 (2009).
- [4] Y. Mairesse, J. Higuet, N. Dudovich, D. Shafir, B. Fabre, E. Mével, E. Constant, S. Patchkovskii, Z. Walters, M. Y. Ivanov, and O. Smirnova, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 213601 (2010).
- [5] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, New York, 1980).
- [6] B. Boulbry, Thèse : Mise En Place D'un Polarimètre de Mueller Achromatique Dans Le Domaine Du Visible En Régime Laser Impulsionnel, Université de Bretagne Occidentale, U.F.R. Sciences et Techniques de Brest, 2002.
- [7] R. A. Chipman, in *Handb. Opt. II* (McGraw-Hill, New York, 1994), pp. 22.1–22.37.
- [8] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993).
- [9] Z. Chang, A. Rundquist, H. Wang, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2967 (1997).
- [10] E. A. Gibson, A. Paul, N. Wagner, R. Tobey, S. Backus, I. P. Christov, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 033001 (2004).
- [11] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **49**, 2117 (1994).
- [12] Z. Diveki, Thèse : Generation and Application of Attosecond Pulses, Université Paris-Sud 11, 2011.
- [13] Y. Iida, F. Carnovale, S. Daviel, and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **105**, 211 (1986).
- [14] J. W. Gallagher, C. E. Brion, J. A. R. Samson, and P. W. Langhoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 9 (1988).
- [15] D. Dowek, M. Lebech, J. C. Houver, and R. R. Lucchese, *Mol. Phys.* **105**, 1757 (2007).
- [16] C. J. Harding, E. Mikajlo, I. Powis, S. Barth, S. Joshi, V. Ulrich, and U. Hergenhahn, *J. Chem. Phys.* **123**, 234310 (2005).

- [17] P. Antoine, B. Carré, A. L'Huillier, and M. Lewenstein, *Phys. Rev. A* **55**, 1314 (1997).
- [18] X. Zhou, R. Lock, N. Wagner, W. Li, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073902 (2009).
- [19] A.-T. Le, R. R. Lucchese, and C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **82**, 023814 (2010).
- [20] P. W. Dooley, I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, D. M. Rayner, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **68**, 023406 (2003).
- [21] S. J. Weber, B. Manschwetus, M. Billon, M. Böttcher, M. Bougeard, P. Breger, M. Géléoc, V. Gruson, A. Huetz, N. Lin, Y. J. Picard, T. Ruchon, P. Salières, and B. Carré, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 033108 (2015).
- [22] K. S. Budil, P. Salières, A. L'Huillier, T. Ditmire, and M. D. Perry, *Phys. Rev. A* **48**, R3437 (1993).
- [23] A. Ferré, C. Handschin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, L. Merceron, E. Mével, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, S. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet, and Y. Mairesse, *Nat. Photonics* **9**, 93 (2015).
- [24] A. Ferré, A. E. Boguslavskiy, M. Dagan, V. Blanchet, B. D. Bruner, F. Burgy, A. Camper, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, J. Gaudin, G. Geoffroy, J. Mikosch, S. Patchkovskii, S. Petit, T. Ruchon, H. Soifer, D. Staedter, I. Wilkinson, A. Stolow, N. Dudovich, and Y. Mairesse, *Nat. Commun.* **6**, (2015).
- [25] A. Fleischer, O. Kfir, T. Diskin, P. Sidorenko, and O. Cohen, *Nat. Photonics* **8**, 543 (2014).
- [26] O. Kfir, P. Grychtol, E. Turgut, R. Knut, D. Zusin, D. Popmintchev, T. Popmintchev, H. Nembach, J. M. Shaw, A. Fleischer, H. Kapteyn, M. Murnane, and O. Cohen, *Nat. Photonics* **9**, 99 (2015).

Chapitre VI :

Dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire et dynamique ultrarapide dans la photoionisation dissociative de la famille de l'hydrogène : H₂, D₂ et HD

Chapitre VI :

Dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire et dynamique ultrarapide dans la photoionisation dissociative de la famille de l'hydrogène : H₂, D₂ et HD..... 165

Introduction et contexte 167

VI-1 Dichroïsme circulaire dans la photoionisation dissociative résonante des molécules H₂ et D₂ impliquant les états doublement excités Q₁ et Q₂ pour l'énergie d'excitation $h\nu = 32.5$ eV 174

VI-1.1 KECD des événements coïncidents (H⁺, e) et (D⁺, e) 174

VI-1.2 MFPADs induites par le rayonnement polarisé circulairement..... 176

VI-1.3 Intégrale sur l'angle polaire θ_e des fonctions $F_{LN} : \text{Int}F_{LN}(E_{H^+/D^+})$ 178

VI-1.4 Décomposition en polynômes de Legendre : coefficients $C_{L'LN}(E_{H^+/D^+})$ 182

VI-2 Photoionisation dissociative résonante de la molécule HD pour $h\nu = 32.5$ eV 186

VI-2.1 KECD des événements (H⁺, e) et (D⁺, e) 186

VI-2.2 Caractérisation des transitions parallèle et perpendiculaire..... 187

VI-2.3 Dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire 188

VI-3 Dépendance spectrale de la photoémission pour la PID résonante des molécules H₂, D₂ et HD 190

Conclusion et perspectives 193

Articles publiés 195

Références..... 225

Introduction et contexte

Le dihydrogène H_2 est la molécule la plus abondante de l'univers. L'étude et la compréhension de sa dynamique de photoionisation dissociative (PID) suscitent un grand intérêt dans divers domaines tels que l'astrophysique, pour son rôle primordial dans les atmosphères planétaires, les nuages interstellaires et la formation des étoiles, ou la physique des plasmas. C'est également la molécule la plus simple qui soit, ce qui lui vaut d'être couramment choisie comme système prototype dans des expériences et des calculs de physique moléculaire. Cependant, malgré l'apparente simplicité de sa structure électronique et nucléaire, elle requiert le développement d'outils toujours plus sophistiqués, tant sur le plan expérimental que théorique, pour comprendre l'ensemble des mécanismes mis en jeu après absorption d'un photon dans la gamme d'énergie 28-35 eV, région marquée par la présence d'états doublement excités autoionisants.

La caractérisation approfondie de cette région du continuum d'ionisation des molécules isotopes H_2 , D_2 et HD est ainsi un enjeu pour la description de différentes contributions à la dynamique électronique et nucléaire, en particulier la corrélation électronique nécessaire pour induire l'excitation par un photon des états doublement excités puis leur autoionisation, le couplage entre les mouvements électronique et nucléaire qui se produisent sur une échelle de temps de quelques femtosecondes, ou les interférences quantiques entre plusieurs chemins réactionnels menant à la même voie d'ionisation dissociative ou de dissociation. Ces motivations sont à l'origine de plusieurs expériences récentes multiphotoniques de type pompe-sonde à des échelles de temps ultrabrèves, impliquant et combinant le cas échéant laser intense infrarouge femtoseconde, sources harmoniques attosecondes XUV et laser à électrons libres (XFEL) [1–4], associées à des calculs de dynamique très performants [1,4–7].

La mise en évidence de l'existence des états doublement excités constituant les séries de Rydberg $Q_1(2p\sigma_u, nl\lambda)$ et $Q_2(2p\pi_u, nl\lambda)$, convergeant respectivement vers les deux premiers états excités $H_2^+(2p\sigma_u)$ et $H_2^+(2p\pi_u)$ de l'ion moléculaire H_2^+ , puis la caractérisation de plus en plus poussée de leur rôle dans la photodissociation (PD) [8–12] et dans la photoionisation dissociative (PID) de la molécule H_2 et de ses isotopes, sont marquées par plusieurs étapes sur le plan expérimental et théorique depuis les années 1975-1980 [13,14] jusqu'à la période récente où ils interviennent notamment comme états résonants intermédiaires dans plusieurs études de dynamique multiphotonique.

Considérant tout d'abord les processus induits par absorption d'un photon, la nature des observables mesurées, spectres en énergie des ions fragments, paramètres d'asymétrie des photoions et des photoélectrons résolus en énergie, distributions angulaires des photoélectrons dans le référentiel moléculaire résolues en énergie de l'ion fragment, a bénéficié des évolutions en termes de sources de lumière et de spectrométrie, depuis l'utilisation d'analyseurs électrostatiques jusqu'à la mise en œuvre des techniques de corrélations vectorielles ou spectroscopie des vitesses électron-ion en coïncidence.

Alors que la photoionisation (PI) directe vers l'état électronique fondamental $^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ de l'ion moléculaire H_2^+ conduit avec une probabilité réduite de 2 à 5 % à la photoionisation dissociative (PID), produisant des protons H^+ de très faible énergie cinétique ($E_{H^+} < 1$ eV), Strathdee et Browning [15] ont mis en évidence des effets de résonance en observant une augmentation de la production d'ions H^+ énergétiques ($E_{H^+} \sim 3$ eV et $E_{H^+} \sim 3-5$ eV), pour des énergies de photon de 26.9 et 30.5 eV respectivement, qu'ils attribuèrent à l'autoionisation du premier état doublement excité de la série Q_1 de symétrie $^1\Sigma_u^+$. Cette interprétation a été confortée par les travaux théoriques subséquents [16,17], qui ont démontré la nécessité d'un traitement quantique du mouvement nucléaire ainsi que le rôle des interférences entre voies d'ionisation résonante et d'ionisation directe non-résonante dans l'interprétation des structures observées. La modélisation des états doublement excités dans le continuum et de la dynamique des processus photoinduits a fortement bénéficié dans la suite de l'introduction par F. Martín et collaborateurs (Universidad Autónoma de Madrid, Espagne) des bases d'états utilisant des fonctions de type B-spline [18] pour la description théorique des fonctions d'onde électroniques et nucléaires. Cette amélioration du calcul est essentielle pour la description des effets d'interférences nécessitant la prise en compte d'un grand nombre de voies.

Les expériences d'analyse en énergie cinétique des ions fragments pour des directions d'émission sélectionnées de 0° ou 90° par rapport à la polarisation du rayonnement, réalisées à des énergies plus élevées 30–37 eV [19–21], ont mis en évidence le rôle additionnel joué par l'état autoionisant $Q_2(^1\Pi_u)$ dans la PID des molécules H₂ et D₂, très bien décrit par les calculs prenant en compte les deux continua d'ionisation ouverts $H_2^+ ^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ et $H_2^+ ^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$ pour cet état résonant [22]. Les effets isotopiques significatifs observés à ces énergies ont été attribués pour la transition perpendiculaire aux différences entre les facteurs de Franck-Condon et les probabilités d'autoionisation, notamment celle de l'état $Q_2(^1\Pi_u)$ vers l'état $H_2^+ ^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$, calculés pour les deux systèmes H₂ et D₂ [23].

La Figure VI-1 présente un schéma des courbes de potentiel des états électroniques de la molécule H₂ et de l'ion moléculaire H_2^+ impliqués dans l'ensemble des processus induits par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu = 32.5$ eV (ligne orange), également valides pour les isotopes D₂ et HD qui possèdent la même structure électronique que H₂ en tenant compte des largeurs Franck-Condon plus étroites pour D₂ que pour H₂. Elle illustre les processus ultrarapides listés ci-dessous d'ionisation directe (ID), Eq. (VI.1) et (VI.2), et d'autoionisation (AI) via les états doublement excités Q_1 (Eq. (VI.3)) et Q_2 (Eq. (VI.4) et (VI.5)), vers l'état fondamental et le premier état excité de H_2^+ , en compétition sur une échelle de quelques femtosecondes [24]. La nature parallèle ou perpendiculaire de la transition dipolaire entre l'état fondamental de H₂ et l'état excité dans le continuum est précisée par (Σ) ou (Π) respectivement en fin d'équation.

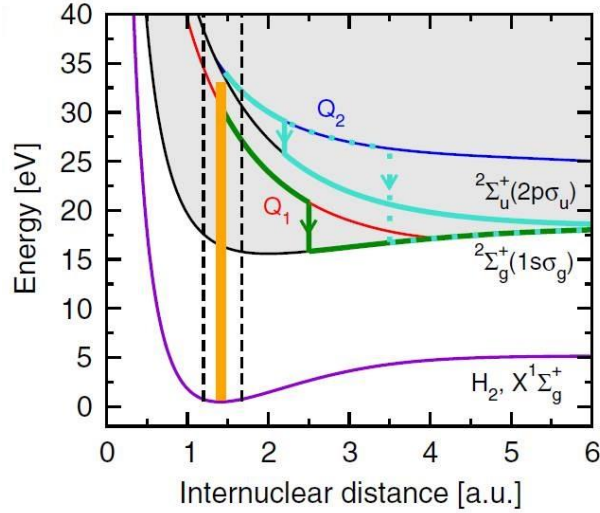
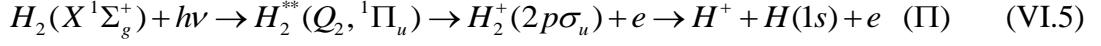
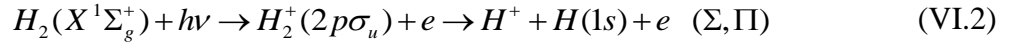
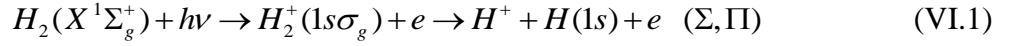


Figure VI-1 : Courbes d'énergie potentielle de la molécule H_2 et de l'ion moléculaire H_2^+ . $X^1\Sigma_g^+$ désigne l'état électronique fondamental de H_2 . La zone grisée correspond aux continuum d'ionisation de l'état fondamental $^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ et du premier état excité $^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$ de H_2^+ . $Q_1(^1\Sigma_u^+)$ et $Q_2(^1\Pi_u)$ désignent les états doublement excités les plus bas des séries Q_1 et Q_2 se trouvant au-dessus des seuils d'ionisation $^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ et $^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$ respectivement. Les lignes verte et bleues représentent les chemins semi-classiques décrivant l'autoionisation de ces états doublement excités, induite par l'absorption verticale d'un photon d'énergie $h\nu = 32.5$ eV (ligne orange) dans la région de Franck-Condon (délimitée par des traits en pointillé) (extrait de [25]).

Du fait du caractère fortement répulsif des états autoionisants Q_1 et Q_2 , les noyaux ont le temps de se mettre en mouvement hors de la région de Franck-Condon avant l'émission retardée du photoélectron. Le partage d'énergie entre le photoélectron E_e d'une part, et les fragments ionique et neutre (KER) d'autre part, est caractéristique du retard à l'ionisation et de la distance internucléaire à laquelle se produit l'AI. Quand une seule limite de dissociation est peuplée, ce qui est le cas pour un large domaine d'énergie de photon ($18 < h\nu < 35$ eV), E_e et le KER des fragments ($H^+ + H$) sont liés par la relation :

$$E_e + KER = h\nu - E_D \quad (VI.6)$$

où E_D est l'énergie potentielle associée à la limite de dissociation considérée (ici $E_D = 18.076$ eV) par conservation de l'énergie totale.

Ce couplage entre l'ionisation et la dissociation implique une dépendance des observables angulaires en fonction du KER ou de l'énergie du photoélectron. Deux chemins réactionnels distincts conduisant aux mêmes énergies cinétiques photoélectron/KER sont indiscernables et donnent lieu à des interférences quantiques qui constituent une sonde sensible du continuum d'ionisation et de dissociation.

Les interférences quantiques entre chemins réactionnels indiscernables se manifestent le plus souvent dans les distributions angulaires des photoélectrons, caractéristiques de la dynamique de photoionisation : nous considérons tout d'abord la photoémission dans le référentiel du laboratoire, repérée par rapport à la polarisation du rayonnement, puis la photoémission dans le référentiel moléculaire (MF). Pour les résultats présentés ci-dessous, l'attribution des observations expérimentales à des schémas spécifiques d'interférences entre voies s'appuie sur les résultats théoriques du groupe de F. Martín (UAM).

Pour une lumière polarisée linéairement, la distribution angulaire des photoélectrons émis à partir d'une assemblée de molécules orientées aléatoirement est caractérisée par le paramètre d'asymétrie β_e (cf. Eq. (III.6) du Chapitre III) :

$$I(\chi_e) = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_e P_2(\cos \chi_e)) = \frac{\sigma}{4\pi} \left(1 + \frac{\beta_e}{2} (3 \cos^2 \chi_e - 1) \right) \quad (\text{VI.7})$$

où χ_e repère la direction d'émission du photoélectron par rapport à la direction de polarisation du rayonnement et σ est la section efficace totale de PI.

La mesure du paramètre β_e en fonction de l'énergie cinétique E_e des photoélectrons, pour des énergies d'excitation 31 – 35 eV correspondant à la photoionisation résonante de H₂, a été l'objet d'expériences récentes [26]. Les oscillations remarquables représentées sur la Figure VI-2 pour une énergie de photon $h\nu = 33$ eV, prédites par les calculs [27], sont interprétées comme la signature d'interférences entre deux voies distinctes d'autoionisation vers l'état ionique $H_2^+ \ ^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ impliquant les états Q₁ et Q₂ (Eq. (VI.3) et (VI.4)), conduisant pour différentes distances internucléaires à des électrons de même énergie.

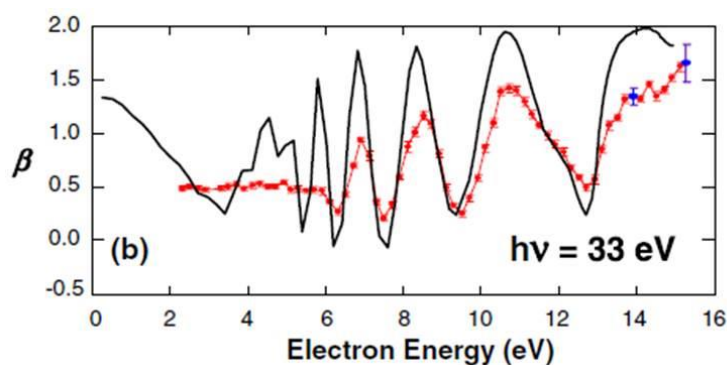


Figure VI-2 : Evolution du paramètre d'asymétrie des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique : calculée (trait plein noir) et mesurée (points rouge) pour la PID de H_2 induite à $h\nu = 33$ eV (extrait de [26]).

La mise en œuvre d'expériences de type « corrélations vectorielles » [28] ou COLTRIMS [29], basées sur la détection en coïncidence d'un ion fragment (ici H^+ ou D^+) et du photoélectron issu du même événement de PID et donnant accès à la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (MFPAD), a permis de sonder plus sensiblement ces interférences. Des brisures de symétrie remarquables dans les MFPADs associées aux transitions parallèle et perpendiculaire, correspondant aux réactions de PI où l'axe moléculaire est orienté parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de polarisation linéaire de la lumière incidente, ont ainsi été observées dans les molécules H_2 [30] et D_2 [31]. Elles se traduisent par une émission du photoélectron qui est, selon son énergie E_e , favorisée soit dans la direction de l'ion H^+ (D^+) soit dans celle du fragment neutre H (D). Cette asymétrie « BW/FW » (pour *Backward/Forward*), illustrée sur la Figure VI-3 pour différentes MFPADs calculées pour les transitions parallèle (a) et perpendiculaire (b) de la molécule H_2 [27], est attribuée à des interférences entre deux voies de dissociation impliquant des états ioniques de symétrie différente u et g [27].

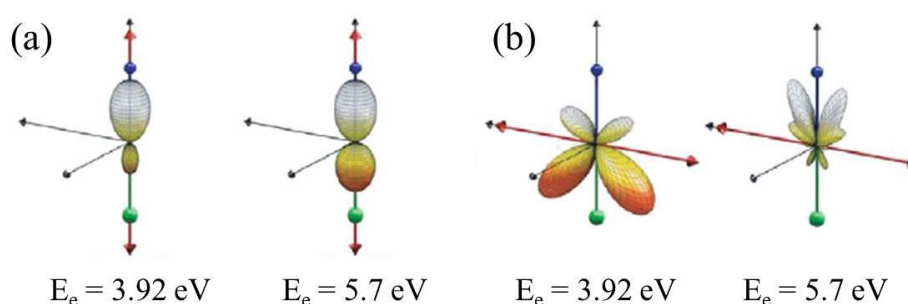


Figure VI-3 : Calculs des MFPADs associées aux transitions parallèle (a) et perpendiculaire (b) de la molécule H_2 , induites à $h\nu = 33$ eV, pour les énergies de photoélectron $E_e = 3.92$ eV et 5.7 eV. L'axe moléculaire est vertical avec le proton sur le dessus (cercle bleu), et la direction de polarisation du rayonnement incident est représentée par la flèche rouge (extrait de [27]).

Dans le cas de la transition parallèle, les deux voies qui interfèrent correspondent à l'ionisation résonante de l'état $Q_1(^1\Sigma_u^+)$ vers l'état ionique $H_2^+ \ ^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$, Eq. (VI.3), et non

résonante vers l'état $H_2^+ \ ^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$, Eq. (VI.2). Dans le cas de la transition perpendiculaire, les calculs, en bon accord avec les résultats expérimentaux, montrent que la prise en compte des deux voies d'autoionisation de l'état $Q_2(^1\Pi_u)$ vers les deux états ioniques, Eq. (VI.4) et (VI.5), suffit à rendre compte de l'asymétrie mesurée [31].

Ces résultats mettent en évidence la dépendance des observables angulaires avec l'énergie du photoélectron E_e , ou de manière équivalente avec le KER, due au couplage entre l'ionisation et la dissociation.

L'évolution de l'asymétrie dans le référentiel moléculaire peut être quantifiée par le paramètre sans dimension :

$$A = \frac{N_{<90^\circ} - N_{>90^\circ}}{N_{<90^\circ} + N_{>90^\circ}} \quad (VI.8)$$

où $N_{<90^\circ}$ et $N_{>90^\circ}$ représentent le nombre d'événements correspondant à un photoélectron dont l'angle polaire dans le référentiel moléculaire est inférieur ou supérieur à 90° . Cette observable est illustrée par les résultats récents de PID de la molécule H₂ induite à plusieurs énergies simultanément en utilisant un train d'impulsions attosecondes, où des oscillations de l'asymétrie A sont observées pour la transition parallèle [4] et utilisées pour caractériser la durée de vie de l'état autoionisant $Q_1(^1\Sigma_u^+)$ [32].

Pour suivre de façon efficace et complète l'évolution des MFPADs en fonction du KER de la réaction, incluant celle des asymétries remarquables, nous utiliserons dans la suite le formalisme développé dans le Chapitre III au travers des fonctions $F_{LN}(\theta_e, KER)$ et des coefficients $C_{L'LN}(KER)$ issus de leur développement en polynômes de Legendre.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons en particulier aux informations nouvelles sur la dynamique de la PID résonante de la molécule H₂, et ses isotopes D₂ et HD, déduites de l'étude de la photoémission dans le référentiel moléculaire induite par un rayonnement polarisé circulairement. Nous utiliserons pour une part le fait qu'une telle expérience complète permet aussi de déterminer simultanément les MFPADs qui seraient obtenues en polarisation linéaire, incluant les asymétries « BW/FW » associées aux transitions parallèle et perpendiculaire. Cependant, la présentation des résultats met l'accent sur le caractère original du dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire et la brisure de symétrie observée : celle-ci est la signature d'un type d'interférences spécifique, qui implique *a priori* un déphasage entre deux voies de symétrie Σ et Π , associées à des cœurs ioniques de symétrie différente u et g .

Ce travail s'inscrit dans le prolongement des résultats obtenus pour le dichroïsme circulaire dans la PID de H₂ à l'énergie d'excitation $h\nu = 32.5$ eV, en très bon accord avec les calculs de J. F. Pérez-Torres, J. L. Sanz-Vicario et F. Martín [25]. A la différence des calculs stationnaires cités ci-dessus, il s'agit maintenant de calculs résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE), où le rayonnement est représenté par une

impulsion de 10 fs et un éclairement de 10^{12} W/cm², prenant en compte tous les degrés de liberté électroniques et vibrationnels. La durée de 10 fs est suffisante pour représenter le champ électrique de la lumière associé au rayonnement synchrotron et les calculs donnent des résultats identiques aux calculs stationnaires [27]. Cependant, la résolution temporelle dans le calcul présente l'intérêt de modéliser l'évolution des observables calculées, telles que le dichroïsme circulaire, pour des temps plus courts que la durée totale de l'impulsion et d'estimer les durées de vie d'autoionisation des états Q_1 et Q_2 impliqués [25].

La première partie de ce chapitre, VI-1, présente les résultats de PID des molécules H_2 et D_2 induite par un rayonnement polarisé circulairement sur la ligne DESIRS à SOLEIL pour l'énergie d'excitation $h\nu = 32.5$ eV, en trois étapes. Ils correspondent pour une part aux résultats discutés dans la publication jointe à ce travail (*Physical Review A* **90**, 043417) présentant les MFPADs pour la géométrie spécifique illustrant le dichroïsme circulaire et mettant en évidence la brisure de symétrie observée pour certains KERs (ou énergies de l'ion fragment), l'évolution du paramètre quantifiant le dichroïsme circulaire (CD) en fonction du KER et celle des fonctions F_{LN} intégrées en angle polaire d'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire permettant une vision synthétique d'un ensemble de paramètres caractérisant la réaction de PID. La comparaison de ces résultats avec les calculs de J. F. Pérez-Torres *et al.*, qui retrouve un très bon accord global des effets observés pour la molécule H_2 et pour plusieurs paramètres décrivant la PID de la molécule D_2 , met cependant en évidence une différence significative dans la description de l'évolution du CD pour la cible D_2 . Pour identifier plus précisément la nature de cet écart entre expérience et théorie, les résultats sont aussi présentés sous la forme de l'évolution en fonction du KER des coefficients du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{11} et F_{21} , qui contiennent les informations de phase relative, signe et amplitude respectivement, des éléments de matrice dipolaire décrivant les transitions parallèle et perpendiculaire.

Pour consolider ce résultat expérimental, obtenir plus d'éléments caractérisant les interférences quantiques entre voies conduisant à la brisure de symétrie dans le dichroïsme circulaire observé en vue de les comparer plus largement aux calculs, nous avons réalisé la même analyse approfondie de la PID de la molécule HD, qui conduit à la production d'ions H^+ et D^+ , ainsi qu'une étude spectrale dans un domaine d'énergie d'excitation photonique étendu autour de 32.5 eV ($31.7 < h\nu < 34$ eV) de la photoémission des trois isotopes. Ces deux axes complémentaires sont abordés dans les parties VI-2 et VI-3 respectivement.

VI-1 Dichroïsme circulaire dans la photoionisation dissociative résonante des molécules H₂ et D₂ impliquant les états doublement excités Q₁ et Q₂ pour l'énergie d'excitation $h\nu = 32.5$ eV

VI-1.1 KECD des événements coïncidents (H⁺, e) et (D⁺, e)

Pour des réactions de PID telles que la PID résonante de H₂ et ses isotopes, pour lesquelles l'ionisation se produit pendant la dissociation, les diagrammes de corrélation des énergies cinétiques électron-ion (KECDs) introduits précédemment (section II-3.1 du Chapitre II) présentent des caractéristiques remarquables, comme cela est illustré par la Figure VI-4 représentant les KECDs (E_{H^+} , E_e) et (E_{D^+} , E_e) mesurés pour les réactions de PID des molécules H₂ et D₂ induites à $h\nu = 32.5$ eV. Les événements coïncidents (H⁺, e) et (D⁺, e) se répartissent le long d'une droite de pente -2 associée à la seule limite de dissociation peuplée L₁ ($E_D = 18.076$ eV). Les réactions d'ionisation directe vers l'état fondamental $^2\Sigma_g^+$, Eq. (VI.1), et le premier état excité $^2\Sigma_u^+$, Eq. (VI.2), de l'ion moléculaire H₂⁺ (D₂⁺) correspondant aux structures de coordonnées ($E_{H^+/D^+} \sim 0-1$ eV, $E_e \sim 14$ eV) et ($E_{H^+/D^+} \sim 6-7$ eV, $E_e \sim 0-1$ eV), les événements associés aux énergies d'ions et d'électrons intermédiaires entre ces deux pics sont nécessairement la signature de processus d'AI impliquant principalement les états doublement excités Q₁($^1\Sigma_u^+$) et Q₂($^1\Pi_u$). Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à la région $E_{H^+/D^+} > 2$ eV, délimitée dans les KECDs comme indiqué dans la Figure VI-4, où l'AI contribue et induit des interférences entre différents chemins réactionnels.

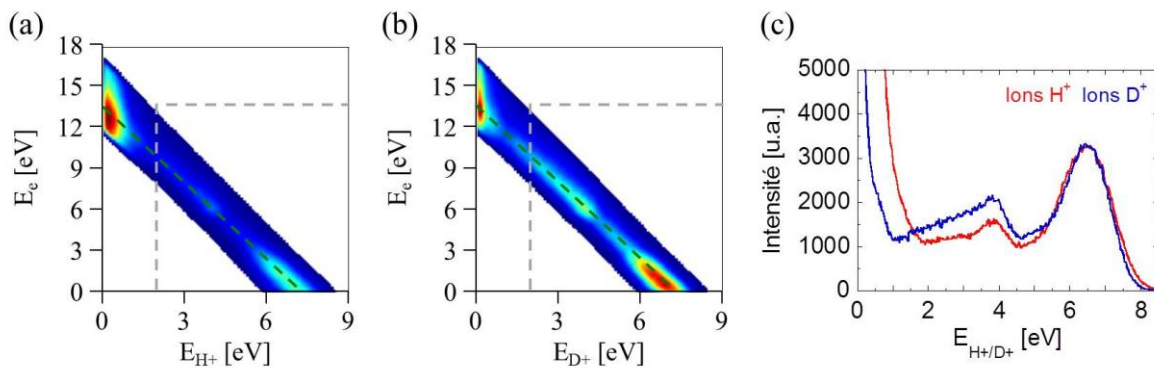


Figure VI-4 : KECDs (E_{H^+} , E_e) (a) et (E_{D^+} , E_e) (b) associés à la PID des molécules H₂ et D₂ induite à $h\nu = 32.5$ eV. Spectres d'énergie cinétique de l'ensemble des ions H⁺ (rouge) et D⁺ (bleu) obtenus par projection des KECDs (a) et (b) sur l'axe horizontal (c). La droite verte en pointillé de pente -2 indique la limite de dissociation L₁ ($E_D = 18.076$ eV). Le cadre en pointillé gris représente la sélection en énergie des événements $E_{H^+/D^+} > 2$ eV.

Les spectres en énergie pour l'ensemble des ions fragments, obtenus ici comme la projection de chaque KECD sur l'axe des abscisses, montrent que la répartition des événements

coïncidents sur la diagonale L_1 , en particulier l'intensité relative des pics centrés au voisinage de $E_{H^+/D^+} \sim 4$ eV et $E_{H^+/D^+} \sim 6.5$ eV, n'est pas identique pour H_2 et D_2 . Ces deux molécules, qui possèdent la même structure électronique, ont des dynamiques nucléaires différentes liées au temps caractéristique de dissociation plus court de H_2 (noyaux plus légers) par rapport à D_2 . Les études précédentes des spectres en énergie des ions fragments pour différents angles d'émission du proton par rapport à la polarisation linéaire du rayonnement mentionnées dans l'introduction de ce chapitre [19–21] ont mis en évidence que, dans le domaine d'énergie d'excitation de photon considéré ici, l'effet isotopique observé provient principalement d'un comportement différent, en fonction de l'énergie E_{H^+/D^+} , de la PI associée à la transition parallèle correspondant à l'excitation d'un état électronique du continuum de symétrie Σ . Cet effet isotopique est illustré ici sur la Figure VI-5, qui présente d'une part les spectres en énergie déduits des mesures présentées pour les deux directions d'émission $\chi_{H^+/D^+} = 0^\circ$ et $\chi_{H^+/D^+} = 90^\circ$, et d'autre part l'évolution des paramètres d'asymétrie β_{H^+} et β_{D^+} mesurés en fonction de l'énergie des ions fragments E_{H^+/D^+} .

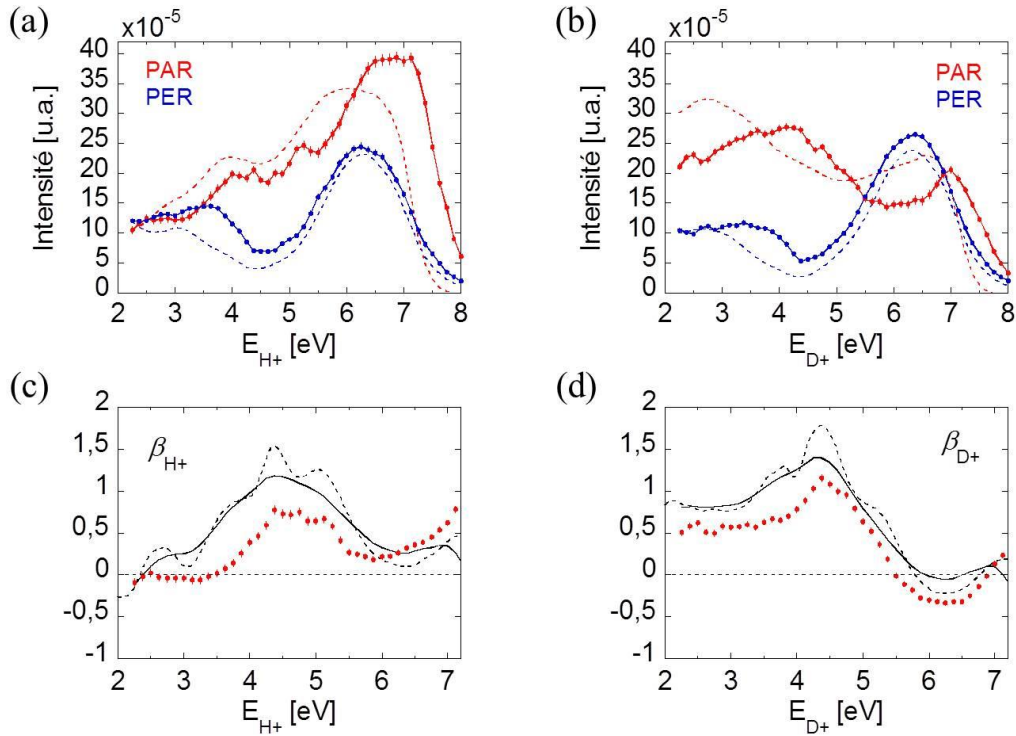


Figure VI-5 : Spectres en KER associés aux transitions parallèle (rouge) et perpendiculaire (bleu) induites à $h\nu = 32.5$ eV dans les molécules H_2 (a) et D_2 (b) mesurées (trait plein) et calculées (trait en pointillé). Evolution des paramètres d'asymétrie correspondants β_{H^+} (c) et β_{D^+} (d) en fonction de l'énergie E_{H^+/D^+} de l'ion fragment : expérience (points rouge), théorie pure (trait noir en pointillé) et théorie convoluée avec la fonction d'appareil (trait plein noir).

Ils reflètent le résultat des contributions des états $Q_1(^1\Sigma_u^+)$ et $Q_2(^1\Pi_u)$ à l'AI, différentes pour H_2 et D_2 [33], correspondant respectivement à des transitions parallèle ($\beta_{H^+/D^+} = 2$) et perpendiculaire ($\beta_{H^+/D^+} = -1$) et celle de l'ionisation directe vers les deux états ioniques

accessibles. La méthode d'extraction de ces observables est détaillée ci-dessous. Les résultats expérimentaux sont comparés aux calculs *ab initio* TDSE (UAM), ainsi qu'aux calculs convolués avec les largeurs instrumentales comme décrit dans le paragraphe I-3 du Chapitre I.

Dans ce qui suit, nous considérons la PID des molécules H₂ et D₂ induite à $h\nu = 32.5$ eV par une lumière polarisée circulairement, conduisant à une superposition cohérente spécifique des transitions parallèle et perpendiculaire. Les interférences quantiques entre chemins réactionnels seront mises en évidence au travers des propriétés du dichroïsme circulaire mesuré dans le référentiel moléculaire (CDAD, cf. section III-3.1.B du Chapitre III), et de son évolution en fonction de l'énergie de l'ion fragment qui rend compte le plus complètement du bilan des effets de dynamique électronique et nucléaire photoinduits. Pour des molécules diatomiques homonucléaires, le KER s'écrit :

$$KER = E_{H^+/D^+} + E_{H/D} = 2E_{H^+/D^+} \quad (\text{VI.9})$$

Nous choisissons pour les résultats concernant H₂ et D₂ de présenter l'évolution des observables en fonction de l'énergie de l'ion fragment E_{H^+/D^+} , en suivant les trois étapes introduites précédemment.

VI-1.2 MFPADs induites par le rayonnement polarisé circulairement

La Figure VI-6 présente les MFPADs (a-c), et les coupes correspondantes dans le plan de polarisation (d-f), induites dans la molécule H₂ par une lumière polarisée circulairement droite (RCP) pour trois énergies de l'ion fragment $E_{H^+} = 2.25, 5$ et 6.25 eV, représentatives de la photoémission. La géométrie choisie, pour laquelle l'axe moléculaire est orthogonal à la direction de propagation ($\chi = 90^\circ$), est la plus favorable pour la mise en évidence du CDAD. L'évolution des propriétés de la photoémission dans ces MFPADs reflète le caractère ultrarapide de la dynamique couplée électron-noyaux. Pour l'ensemble du spectre d'énergie E_{H^+} (cf. Figure VI-1), l'excitation cohérente de transitions parallèles ($^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$) et perpendiculaires ($^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$) conduit à des formes complexes des MFPADs : elles présentent une asymétrie gauche-droite par rapport à l'axe moléculaire décrite par la dépendance azimutale en $F_{11}(\theta_e)\sin(\phi_e)$ dans l'expression de la MFPAD induite par une polarisation circulaire (partie III-3.1.B du Chapitre III) :

$$I_{h=\pm 1, \chi=90^\circ}(\theta_e, \phi_e) = F_{00}(\theta_e) + 0.25F_{20}(\theta_e) - 1.5F_{22}(\theta_e)\cos(2\phi_e) \pm F_{11}(\theta_e)\sin(\phi_e) \quad (\text{VI.10})$$

Pour les MFPADs (a) et dans une certaine mesure (c), l'asymétrie gauche-droite gouvernée par la fonction F_{11} , antisymétrique dans l'inversion par rapport à l'angle polaire de 90° , est caractérisée par un CDAD dont l'intégrale en angle polaire est nulle (voir la Figure VI-9 (a)). Cette propriété attendue pour les molécules diatomiques homonucléaires a été mesurée dans

N_2 [34] et O_2 [35,36]. Dans ce contexte, la MFPAD (b) présente une brisure de symétrie remarquable qui ne suit pas ce comportement attendu et se traduit par une très forte anisotropie avec une émission des photoélectrons privilégiée dans le demi-espace « à droite ». L'ensemble de ces résultats est en très bon accord avec les calculs du groupe de F. Martín, comme cela est présenté dans la Figure 2(c) de l'article joint (I). L'analyse des résultats théoriques permet d'interpréter cette brisure de symétrie en termes d'interférences entre les voies d'autoionisation des états doublement excités Q_1 et Q_2 de symétrie Σ et Π différente vers les états ioniques $H_2^+ {}^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ et $H_2^+ {}^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$ respectivement, de différente symétrie g et u [25,37].

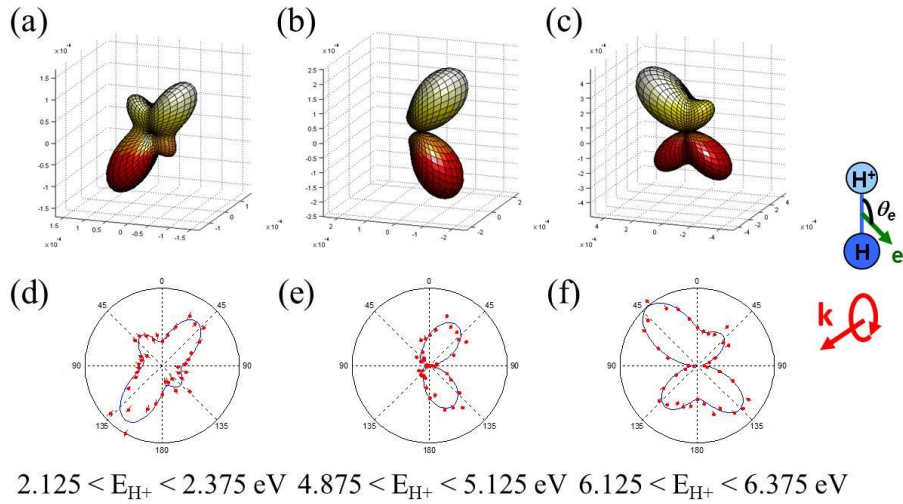


Figure VI-6 : MFPADs induites dans la PID de la molécule H_2 par une lumière polarisée circulairement à $h\nu = 32.5 \text{ eV}$, caractérisant le dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire et correspondant aux énergies de l'ion fragment $E_{H^+} = 2.25$ (a), 5 (b) et 6.25 eV (c). Coupes correspondantes dans le plan de polarisation (d-f). L'axe moléculaire est perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière et l'ion H^+ est émis vers le haut. Les MFPADs sont extraites des événements coïncidents (H^+ , e^-) contenus dans les bandes d'énergie centrées sur les valeurs E_{H^+} choisies, et d'une largeur de 0.25 eV cohérente avec la résolution sur l'énergie des ions dans ces expériences.

Ci-dessous sont tracées les MFPADs induites dans la PID de la molécule D_2 par une lumière polarisée circulairement droite ($s_3 = +1$), pour les mêmes énergies de l'ion fragment D^+ . Elles présentent les mêmes caractéristiques que celles discutées dans H_2 , en particulier la brisure de symétrie g-u pour $E_{D^+} = 5 \text{ eV}$. La forme différente des MFPADs induites dans H_2 et D_2 aux mêmes énergies d'ions reflète le fait que la dissociation est plus lente dans la molécule D_2 , et donc que l'autoionisation ne se produit pas aux mêmes distances internucléaires dans les deux isotopes.

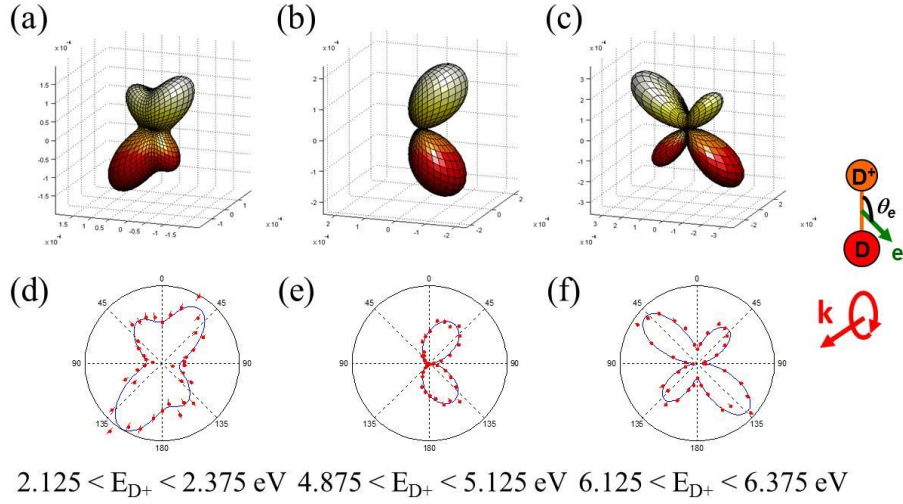


Figure VI-7 : MFPADs induites dans la PID de la molécule D₂ par une lumière polarisée circulairement à $h\nu = 32.5 \text{ eV}$, caractérisant le dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire et correspondant aux énergies de l'ion fragment $E_{D^+} = 2.25$ (a), 5 (b) et 6.25 eV (c). Coupes correspondantes dans le plan de polarisation (d-f). L'axe moléculaire est perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière et l'ion D⁺ est émis vers le haut. Les MFPADs sont extraites des événements coïncidents (D⁺, e⁻) contenus dans les bandes d'énergie centrées sur les valeurs E_{D^+} choisies, et d'une largeur de 0.25 eV cohérente avec la résolution sur l'énergie des ions dans ces expériences.

Les MFPADs correspondantes calculées par le groupe de F. Martín, présentées dans la Figure 3(c) de l'article joint (I), reproduisent les formes principales des MFPADs mesurées dans D₂. Elles présentent cependant un écart significatif dans la description du CD dans la région où se produit la brisure de symétrie [37]. La comparaison détaillée avec la théorie est présentée dans la partie suivante.

L'évolution rapide des MFPADs et en particulier de leurs asymétries, montrées ici pour $E_{H^+} = 2.25, 5$ et 6.25 eV , suggère une étude approfondie de la photoémission dans le référentiel moléculaire en fonction de l'énergie de l'ion fragment H⁺. Pour cela, nous tirons parti du formalisme développé dans le Chapitre III et considérons l'intégrale des fonctions $F_{LN}(\theta_e, E_{H^+/D^+})$ sur l'angle polaire θ_e .

VI-1.3 Intégrale sur l'angle polaire θ_e des fonctions F_{LN} : $\text{Int}F_{LN}(E_{H^+/D^+})$

La Figure VI-8 présente l'intégrale sur l'angle polaire θ_e des fonctions F_{LN} associées aux réactions de PID induites dans la molécule H₂ par une lumière polarisée circulairement ($h\nu = 32.5 \text{ eV}$). Elles sont définies par la relation (cf. Chapitre III) :

$$\text{Int}F_{LN}(E_{H^+/D^+}) = \int_0^\pi F_{LN}(\theta_e, E_{H^+/D^+}) \sin \theta_e d\theta_e \quad (\text{VI.11})$$

Le paramètre CD également tracé correspond à l'intégrale du CDAD sur l'angle polaire θ_e .

Les points expérimentaux (en rouge) sont obtenus par l'intégration des fonctions F_{LN} sur des bandes en énergie d'ion de 0.25 eV de large, correspondant à la résolution en énergie des ions fragments, avec un pas de 0.125 eV. Le trait plein noir est une convolution de la théorie pure (trait noir en pointillé) avec la fonction d'appareil (incluant l'intégration sur des bandes d'énergie d'ion).

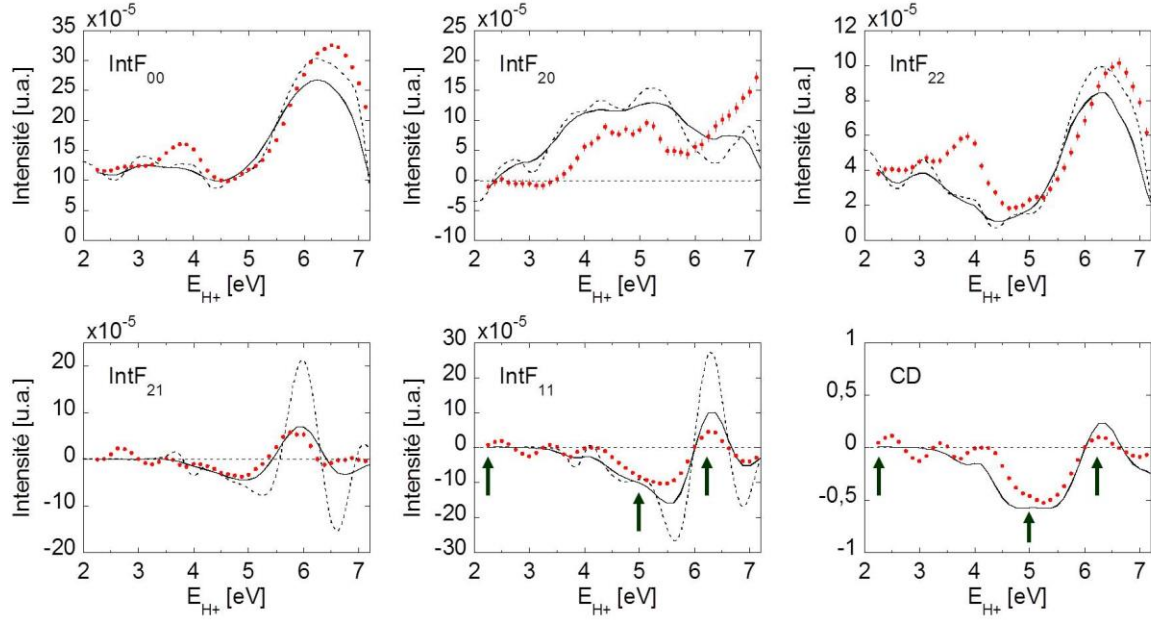


Figure VI-8 : Evolution de l'intégrale sur l'angle polaire θ_e des fonctions F_{LN} et du CDAD, caractérisant la PID de H_2 induite à $h\nu = 32.5$ eV par une lumière polarisée circulairement, en fonction de l'énergie de l'ion fragment H^+ : expérience (points rouges), théorie pure (trait noir en pointillé) et théorie convoluée avec la fonction d'appareil (trait plein noir). Les flèches vertes indiquent les énergies d'ion fragment 2.25, 5 et 6.25 eV. L'expérience et la théorie sont normées de sorte que les intégrales de $IntF_{00}(E_{H^+})$ sur la bande d'énergie [2.5 - 6.5 eV] soient égales.

On rappelle ici que le paramètre d'asymétrie β_{H^+/D^+} des ions fragments, introduit dans le Chapitre III et caractérisant la symétrie de l'état neutre peuplé dans le continuum d'ionisation, s'exprime à partir des fonctions F_{00} et F_{20} par la relation :

$$\beta_{H^+/D^+} = \frac{\int_0^\pi F_{20}^{H^+/D^+}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e}{\int_0^\pi F_{00}^{H^+/D^+}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e} \quad (VI.12)$$

L'intégrale de F_{00} étant positive sur toute la gamme d'énergie de l'ion fragment H^+ (et D^+ sur la Figure VI-10), les variations du signe des paramètres d'asymétrie β_{H^+} et β_{D^+} , représentés sur la Figure VI-5, reproduisent celles de l'intégrale de F_{20} .

L'accord entre les intégrales des fonctions F_{LN} et du CDAD mesurées et calculées est très satisfaisant, en particulier sur le signe et la phase des oscillations présentes dans les fonctions F_{21} et F_{11} . Ces dernières sont amorties par la résolution expérimentale, comme l'illustre la

convolution de la théorie avec la fonction d'appareil. Les flèches vertes placées sur les graphiques IntF₁₁ et CD repèrent les énergies E_{H⁺} de l'ion fragment pour lesquelles ont été tracées les MFPADs discutées plus haut (Figure VI-6). Pour les MFPADs (a) et (c), présentant un dichroïsme circulaire quasiment antisymétrique par rapport au centre de la molécule H₂, caractérisé par les fonctions F₁₁ représentées sur la Figure VI-9 (a) et (c), la valeur du paramètre CD correspondant au CDAD intégré sur l'angle polaire θ_e est proche de zéro. Dans le cas (b) en revanche, l'émission favorisée d'un seul côté de la molécule, et qui correspond à la fonction F₁₁ (b) strictement négative, conduit à un CD non nul [25]. On note également le bon accord expérience/théorie dans la description des fonctions F₁₁ ci-dessous.

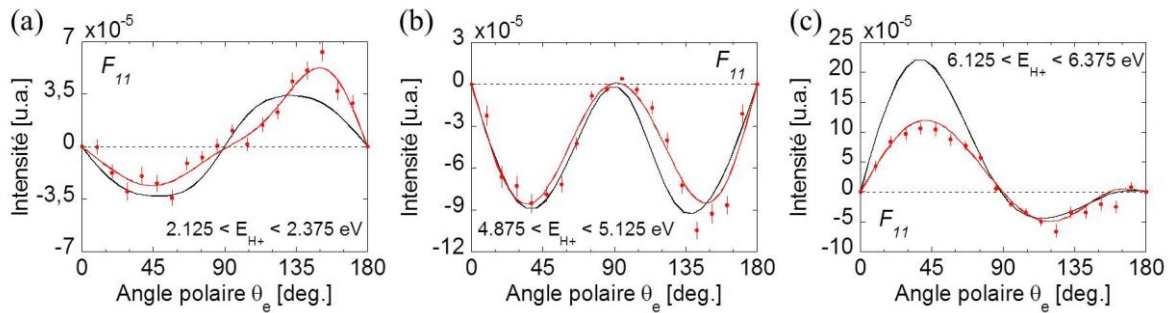


Figure VI-9 : Fonctions $F_{11}(\theta_e)$ caractérisant les réactions de PID de la molécule H₂ produisant des ions fragments d'énergie E_{H⁺} = 2.25 (a), 5 (b) et 6.25 eV (c) : expérience (points rouges) et théorie convoluée avec la fonction d'appareil (trait plein noir).

Les intégrales sur l'angle polaire d'émission θ_e des fonctions F_{LN} et du CDAD décrivant les réactions de PID de la molécule D₂, induites à $h\nu = 32.5$ eV par une lumière polarisée circulairement, sont représentées sur la Figure VI-10. La théorie reproduit convenablement les principales caractéristiques de l'ensemble des intégrales, incluant les oscillations visibles dans IntF₂₁ et IntF₁₁. Cette comparaison met cependant en évidence un déphasage significatif entre les oscillations calculées et mesurées.

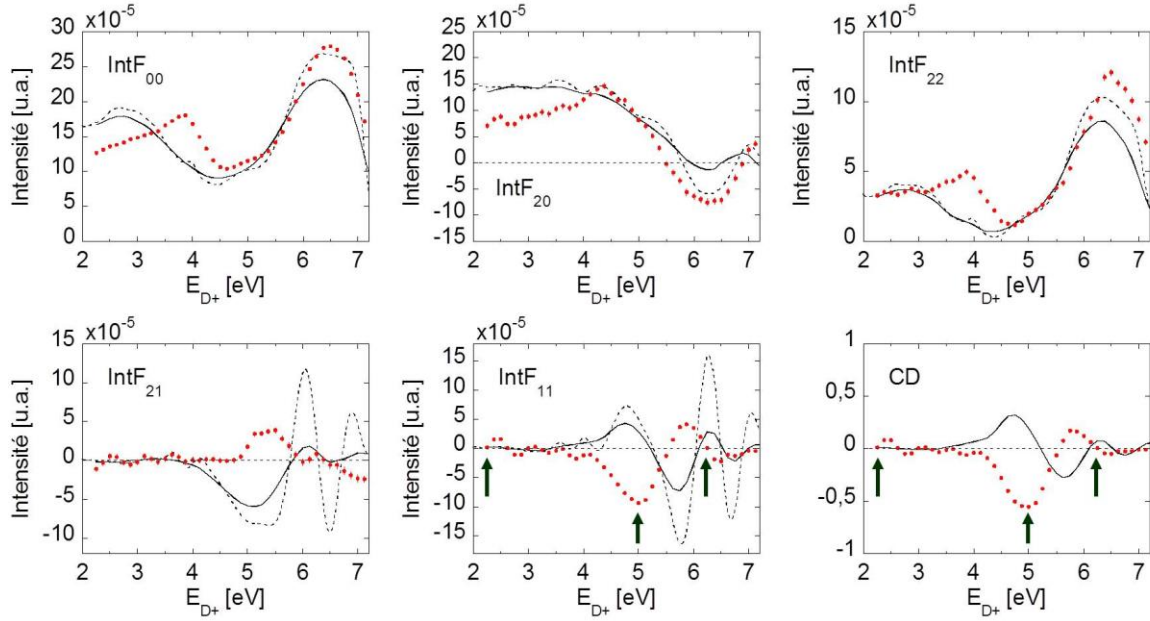


Figure VI-10 : Evolution de l'intégrale sur l'angle polaire θ_e des fonctions F_{LN} et du CDAD, caractérisant la PID de D_2 induite à $h\nu = 32.5$ eV par une lumière polarisée circulairement, en fonction de l'énergie de l'ion fragment D^+ : expérience (points rouges), théorie pure (trait noir en pointillé) et théorie convoluée avec la fonction d'appareil (trait plein noir). Les flèches vertes indiquent les énergies d'ion fragment 2.25, 5 et 6.25 eV. L'expérience et la théorie sont normées de sorte que les intégrales de $IntF_{00}(E_{D+})$ sur la bande d'énergie [2.5 - 6.5 eV] soient égales.

La Figure VI-11 présente les fonctions F_{11} caractérisant la photoémission induite dans la molécule D_2 aux énergies d'ion fragment 2.25 (a), 5 (b) et 6.25 eV (c). Hors de la région où la brisure de symétrie dans le dichroïsme circulaire est observée, cas (a) et (c), la théorie décrit bien la forme de la fonction F_{11} mesurée. Pour $E_{D+} = 5$ eV, en revanche, les fonctions F_{11} mesurée et calculée sont opposées, résultant en une valeur de $IntF_{11}$ opposée.

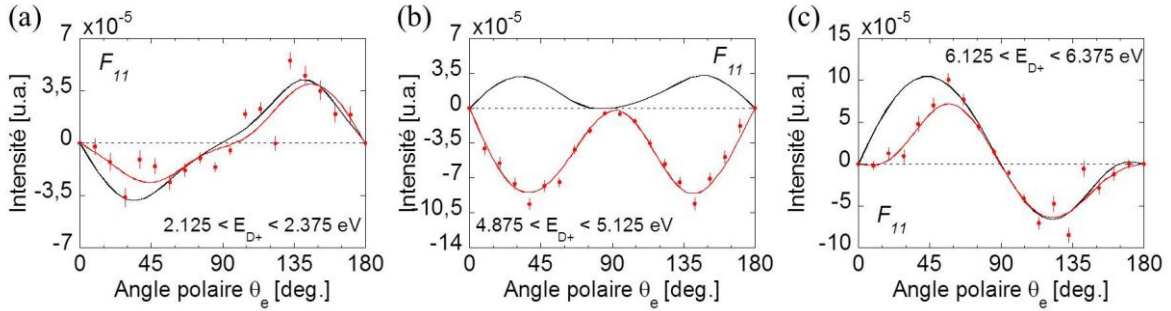


Figure VI-11 : Fonctions $F_{11}(\theta_e)$ caractérisant les réactions de PID de la molécule D_2 produisant des ions fragments d'énergie $E_{D+} = 2.25$ (a), 5 (b) et 6.25 eV (c) : expérience (points rouges) et théorie convoluée avec la fonction d'appareil (trait plein noir).

Cette représentation des résultats, sous la forme des intégrales des fonctions F_{LN} , a permis une première comparaison entre l'expérience et la théorie, en très bon accord pour la molécule H_2 . La mesure de l'intégrale de F_{11} , caractérisant le CDAD, ne révèle pas de

différence notable sur le dichroïsme circulaire photoinduit dans les molécules H₂ et D₂, contrairement à la théorie qui prédit un effet marqué correspondant ici à un changement de phase entre les deux isotopes. Pour aller plus en avant dans la compréhension de l'origine de ce désaccord sur les fonctions F₂₁ et F₁₁, qui décrivent la phase relative entre les moments dipolaires des transitions parallèle et perpendiculaire, nous allons maintenant considérer la dépendance avec l'énergie de l'ion fragment des coefficients C_{L'21} et C_{L'11}, issus de la décomposition en polynômes de Legendre de ces fonctions F₂₁ et F₁₁.

VI-1.4 Décomposition en polynômes de Legendre : coefficients

$$C_{L'LN}(E_{H+/D+})$$

Pour chaque bande d'énergie de 0.25 eV de large, centrée sur les différentes valeurs de E_{H+/D+}, les coefficients C_{L'LN} sont obtenus par la décomposition suivante en polynômes de Legendre des fonctions F_{LN} (cf. Chapitre III) :

$$F_L^N(\theta_e) = \sum_{L'}^{2l_{\max}} C_{L'LN} P_{L'}^N(\cos \theta_e) \quad (\text{VI.13})$$

où l_{\max} désigne le moment angulaire maximal du photoélectron considéré. L'examen des coefficients C_{L'LN} pour les fonctions F₀₀ et F₂₀, qui contribuent aux profils en angle polaire des transitions parallèle et perpendiculaire, montre que l'on peut limiter ici le développement des fonctions F_{LN} à $L'=6$ ($l_{\max}=3$), soit des ondes partielles de s à f, les termes d'ordre supérieur étant très faibles. Comme on s'intéresse dans ce chapitre principalement à la discussion du dichroïsme circulaire impliquant la phase relative des éléments de matrice dipolaire associés aux transitions parallèle et perpendiculaire, on explicitera les résultats dans la suite uniquement pour les coefficients du développement en polynômes de Legendre des fonctions F₁₁ et F₂₁. Les expressions des intégrales $\text{Int}F_{LN}(E_{H+/D+})$ (paragraphe VI-1.3) en fonction des coefficients C_{L'LN} ont été introduites dans le Chapitre III (cf. Eq. (III.24) et (III.25)).

La Figure VI-12 présente, sur deux lignes distinctes, les coefficients pairs et impairs C_{L'21}, associés à la fonction F₂₁ décrivant la PID de H₂ induite à $h\nu = 32.5$ eV, mesurés et calculés. Les deux dernières colonnes visualisent l'effet de la résolution expérimentale qui atténue l'amplitude des oscillations prédites par la théorie.

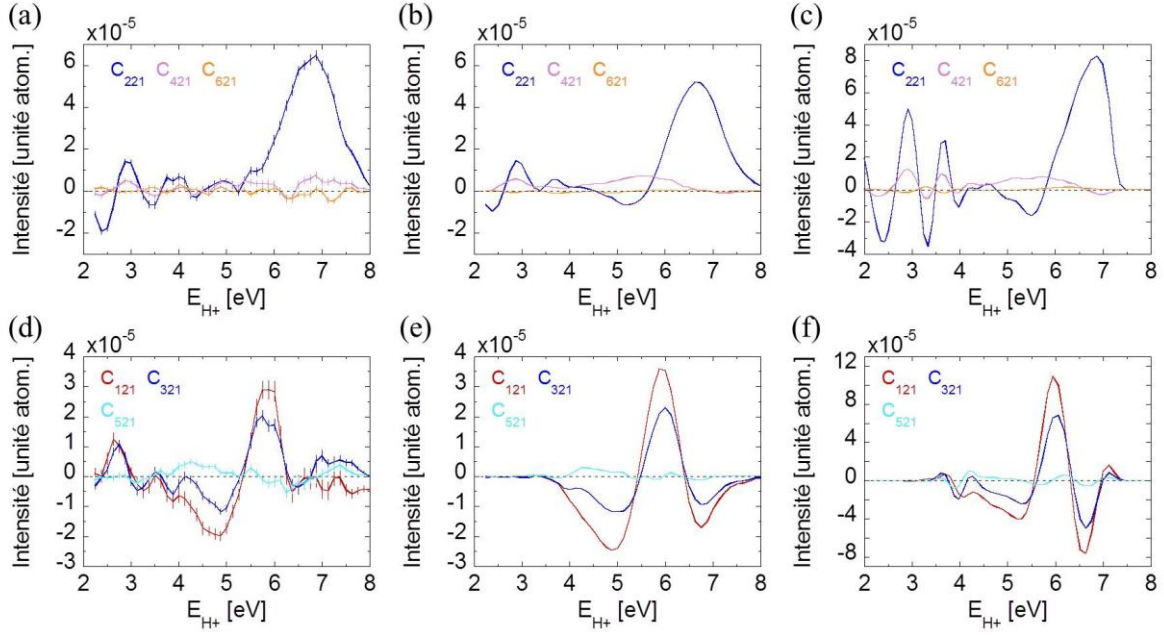


Figure VI-12 : Coefficients $C_{L'21}(E_{H+})$ pairs (a-c) et impairs (d-f) issus du développement en polynômes de Legendre, limité ici à $L' = 6$, de la fonction F_{21} caractérisant les réactions de PID induites dans H_2 à $h\nu = 32.5$ eV : expérience (à gauche), théorie convoluée avec la fonction d'appareil (au centre) et théorie pure (à droite). L'expérience et la théorie sont normées de sorte que les intégrales de $IntF_{00}(E_{H+})$ sur la bande d'énergie [2.5 - 6.5 eV] soient égales.

Les résultats expérimentaux montrent que les termes dominants sont C_{221} pour les coefficients pairs, et C_{121} et C_{321} pour les coefficients impairs, en très bon accord avec les calculs présentés. On note également que ces deux derniers termes oscillent en phase et sont très similaires. Ces résultats se retrouvent pour les fonctions F_{21} et F_{11} caractérisant la PID des molécules H_2 et D_2 . Dans la suite, nous nous focaliserons donc sur les coefficients C_{1LN} , C_{2LN} et C_{3LN} correspondant au développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{21} et F_{11} . Les coefficients mesurés sont présentés dans la Figure VI-13 pour la PID de H_2 et dans la Figure VI-14 pour la PID de D_2 et comparés aux coefficients calculés, convolués avec la fonction d'appareil.

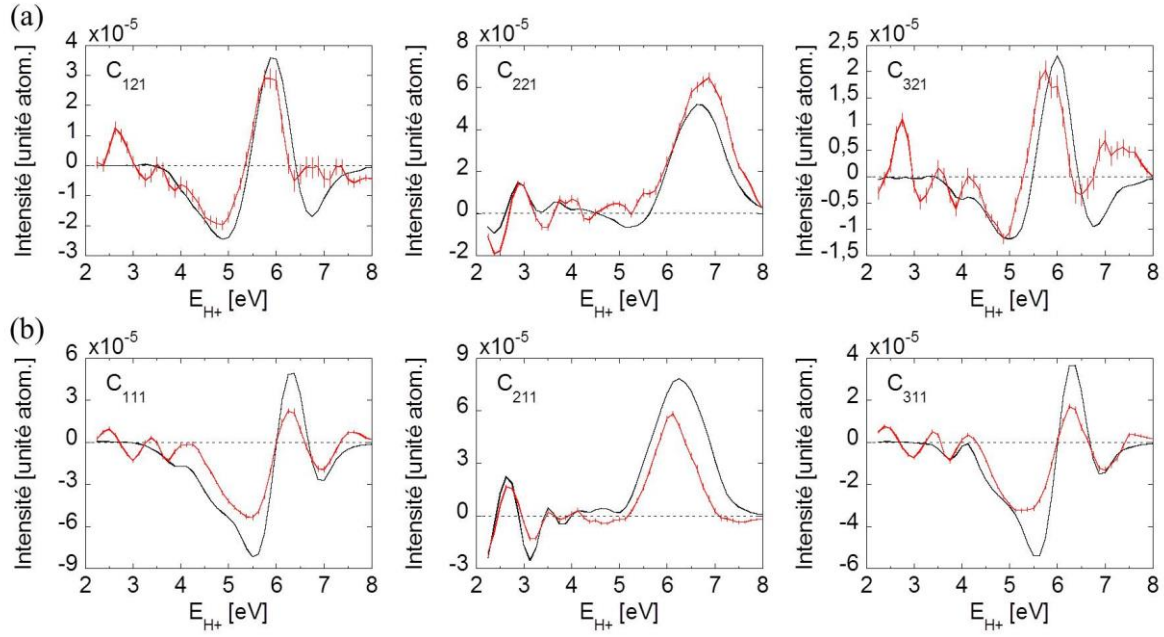


Figure VI-13 : Evolution, en fonction de l'énergie de l'ion fragment E_{H^+} , des coefficients C_{1LN} , C_{2LN} et C_{3LN} issus du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{21} (a) et F_{11} (b) caractérisant les réactions de PID induites dans H₂ à $h\nu = 32.5$ eV : expérience (points rouges) et théorie convoluée avec la fonction d'appareil (trait plein noir). L'expérience et la théorie sont normées de sorte que les intégrales de $IntF_{00}(E_{H^+})$ sur la bande d'énergie [2.5 - 6.5 eV] soient égales.

Dans la Figure VI-13 associée à la PID de H₂, les coefficients C_{121} (C_{321}) et C_{111} (C_{311}) présentent des caractéristiques communes, avec une oscillation bipolaire de large amplitude modulant le spectre dans la région $E_{H^+} \approx 4-7$ eV et des oscillations de faible amplitude de pseudo période inférieure à 1 eV dans la région $E_{H^+} \approx 2-7$ eV. Les coefficients C_{221} et C_{211} présentent un pic large centré autour de $E_{H^+} \approx 6.5$ eV et des oscillations de faible amplitude entre 2 et 5 eV. Les caractéristiques principales sont très bien décrites par le calcul, les oscillations de faible amplitude étant présentes ou non suivant le coefficient considéré.

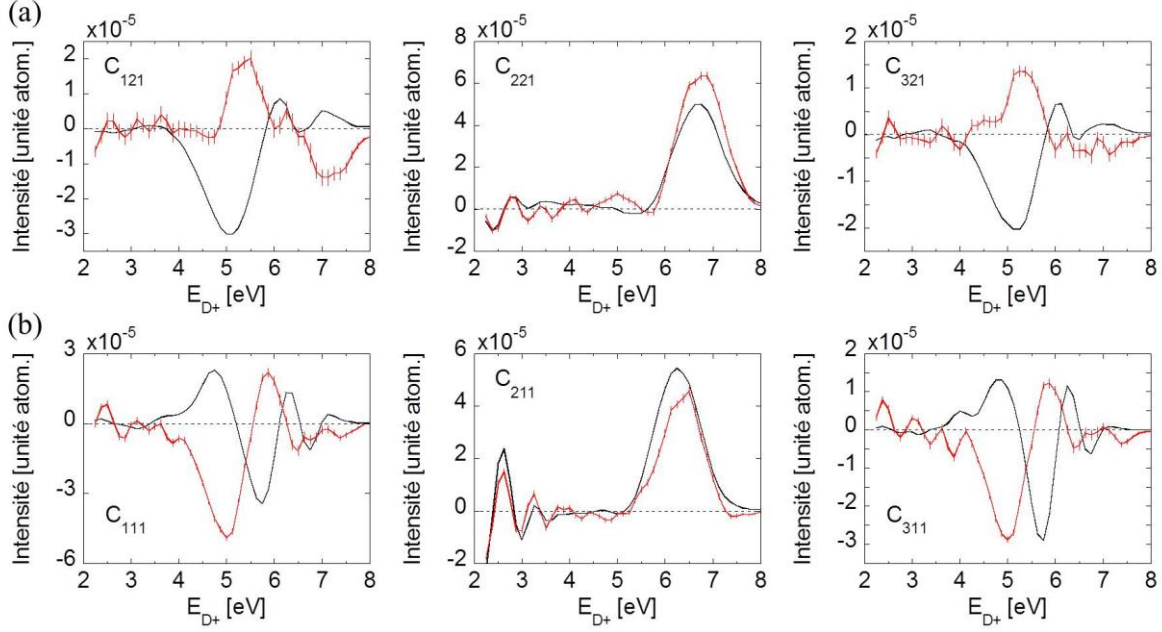


Figure VI-14 : Evolution, en fonction de l'énergie de l'ion fragment E_{D+} , des coefficients C_{1LN} , C_{2LN} et C_{3LN} issus du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{21} (a) et F_{11} (b) caractérisant les réactions de PID induites dans D_2 à $h\nu = 32.5$ eV : expérience (points rouges) et théorie convoluée avec la fonction d'appareil (trait plein noir). L'expérience et la théorie sont normées de sorte que les intégrales de $IntF_{00}(E_{D+})$ sur la bande d'énergie [2.5 - 6.5 eV] soient égales.

Les coefficients mesurés pour la PID de la molécule D_2 (Figure VI-14) présentent des caractéristiques analogues à celles observées dans le cas de H_2 , avec un changement de phase de l'oscillation bipolaire pour les coefficients C_{121} (C_{321}). Cependant on retrouve ici, uniquement pour les coefficients impairs qui interviennent dans les intégrales $IntF_{11}(E_{D+})$ et $IntF_{21}(E_{D+})$, le désaccord entre l'expérience et le calcul portant sur le signe de l'oscillation bipolaire dans C_{121} (C_{321}) et C_{111} (C_{311}), identifié précédemment. Les coefficients C_{221} et C_{211} sont très similaires à ceux mesurés pour H_2 et en très bon accord avec le calcul.

Dans l'optique d'approfondir ce point, plusieurs pistes ont été explorées. La robustesse des résultats expérimentaux a été validée d'une part en testant la reproductibilité des mesures au cours de plusieurs campagnes d'expériences, et d'autre part par des mesures additionnelles à plus faible champ d'extraction permettant de caractériser une partie plus étroite du KER, centrée sur la région spécifique où les interférences mènent à la brisure de symétrie dans le dichroïsme circulaire, avec une meilleure résolution. Sur le plan théorique, puisqu'elles possèdent la même structure électronique, la seule différence dans la description des molécules H_2 et D_2 provient de la résolution de l'équation relative au mouvement des noyaux, incluant des termes de phases nucléaires liées à la vibration différents pour les deux systèmes. Compte tenu ici des faibles vitesses relatives des fragments, les couplages non adiabatiques, identiques pour les deux isotopes, sont négligés dans les calculs. Le très bon accord observé dans la comparaison de la théorie avec les résultats expérimentaux pour la cible H_2 semble

conforter ce choix. Du fait de la masse plus élevée de la molécule D₂, résultant en une dissociation plus lente, cette approximation devrait être meilleure pour D₂ que pour H₂, et ne peut pas être responsable de l'écart de comportement du CD mesuré et calculé. Enfin, la convergence des calculs des fonctions d'onde vibrationnelles a également été vérifiée en augmentant la taille de la boîte et le nombre de fonctions B-splines utilisés dans la base [37].

Pour disposer d'un ensemble plus large de résultats expérimentaux au niveau très sensible des observables présentées ici, nous avons étendu l'analyse à la PID de la molécule HD à la même énergie de photon, puis réalisé une étude spectrale de la PID de ces trois isotopes dans le domaine d'énergie d'excitation étendu autour de 32.5 eV ($31.7 < h\nu < 34$ eV). Ces deux approches sont développées dans les prochaines parties.

VI-2 Photoionisation dissociative résonante de la molécule HD pour $h\nu = 32.5$ eV

Nous présentons ici les résultats des MFPADs issues de la PID de la molécule HD induite par une lumière polarisée circulairement. A notre connaissance, ce sont les premières mesures visant à caractériser la photoémission dans le référentiel moléculaire de cet isotope de H₂.

VI-2.1 KECD des événements (H⁺, e) et (D⁺, e)

Comme pour l'isotope D₂, la molécule HD possède la même structure électronique que H₂ et est caractérisée par une dynamique nucléaire différente. Dans la gamme d'énergie considérée, la PID conduit à la production d'ions H⁺ et D⁺ correspondant aux deux voies de dissociation ouvertes : [H⁺ + D(1s)] et [D⁺ + H(1s)]. Ces dernières, séparées par seulement 3.7 meV [38,39], ne sont pas résolues énergétiquement dans nos expériences, mais la masse différente de l'ion produit permet de les identifier sans ambiguïté. Contrairement aux molécules homonucléaires H₂ et D₂, la différence de masse entre les deux fragments « hydrogène » (ionique ou neutre) et « deutérium » (neutre ou ionique) se traduit par un partage inégal d'énergie, au moment de la dissociation, en deux tiers ($E_{H+/H}$) et un tiers ($E_{D/D+}$) du KER respectivement. Nous décrirons donc dans cette partie l'évolution des observables en fonction du KER. La Figure VI-15 présente les KECDs des événements coïncidents (H⁺, e) et (D⁺, e), issus de la PID de HD induite à $h\nu = 32.5$ eV, centrés sur la région en KER étudiée dans H₂ et D₂ où les interférences quantiques entre voies u et g conduisent à une brisure de symétrie du dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire.

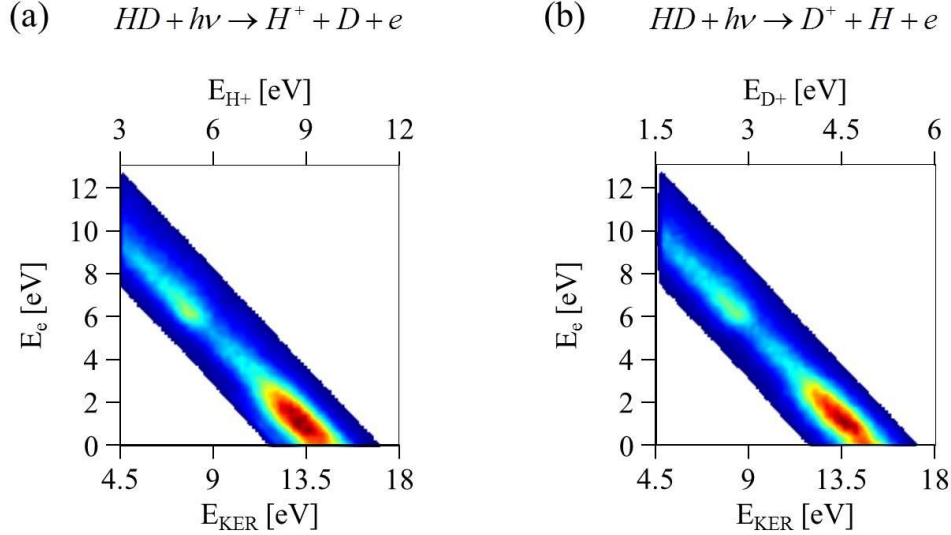


Figure VI-15 : KECDs des événements coïncidents (H^+ , e) (a) et (D^+ , e) (b) issus de la PID de la molécule HD induite à $h\nu = 32.5$ eV, pour une sélection en énergie des KERs telle que $KER > 4.5$ eV. L'énergie correspondante E_{H^+/D^+} des ions fragments est également reportée en abscisse au sommet du graphe.

Les événements sont repartis le long de diagonales de pente -1, en fonction du KER, et de pentes -1.5 et -3 respectivement, en fonction des énergies E_{H^+/D^+} , traduisant le partage d'énergie entre les fragments ionique et neutre. La mesure des deux voies d'ionisation dissociative présente des avantages complémentaires du fait que le même KER correspond à des énergies d'ions différentes : la voie ($D^+ + H$) conduisant à des ions moins énergétiques ($E_{D^+-max} = 5.5$ eV) est plus favorable pour réaliser une expérience en collectant complètement dans un angle solide 4π les ions fragments dans la région associée à un KER élevé (extrémité de la diagonale), alors que cette région en KER correspond à des ions H^+ d'énergie $E_{H^+} \approx 10.5$ eV. Par ailleurs, pour une résolution comparable en E_{H^+} et E_{D^+} (de l'ordre de 0.25 eV) la résolution en KER est meilleure pour la voie ($H^+ + D$) (0.375 eV) que pour la voie ($D^+ + H$) (0.75 eV) : ceci présente un avantage notamment dans la région de plus faibles KERs sans discrimination, comme on le voit ci-dessous.

VI-2.2 Caractérisation des transitions parallèle et perpendiculaire

Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre III, une mesure effectuée en polarisation circulaire est complète puisqu'elle permet de déduire les MFPADs qui seraient induites par une lumière polarisée linéairement, pour n'importe quelle orientation χ de l'axe moléculaire par rapport à la direction de polarisation. La Figure VI-16 présente les MFPADs décrivant les transitions parallèle et perpendiculaire de la PID de HD, pour les événements coïncidents (H^+ , e) et (D^+ , e) associés à un KER de 11 eV. Ces diagrammes d'émission montrent une contribution dominante des ondes partielles $p\sigma$ pour la composante parallèle et $d\pi$ pour la composante perpendiculaire, respectivement, comme pour les molécules H_2 et D_2 .

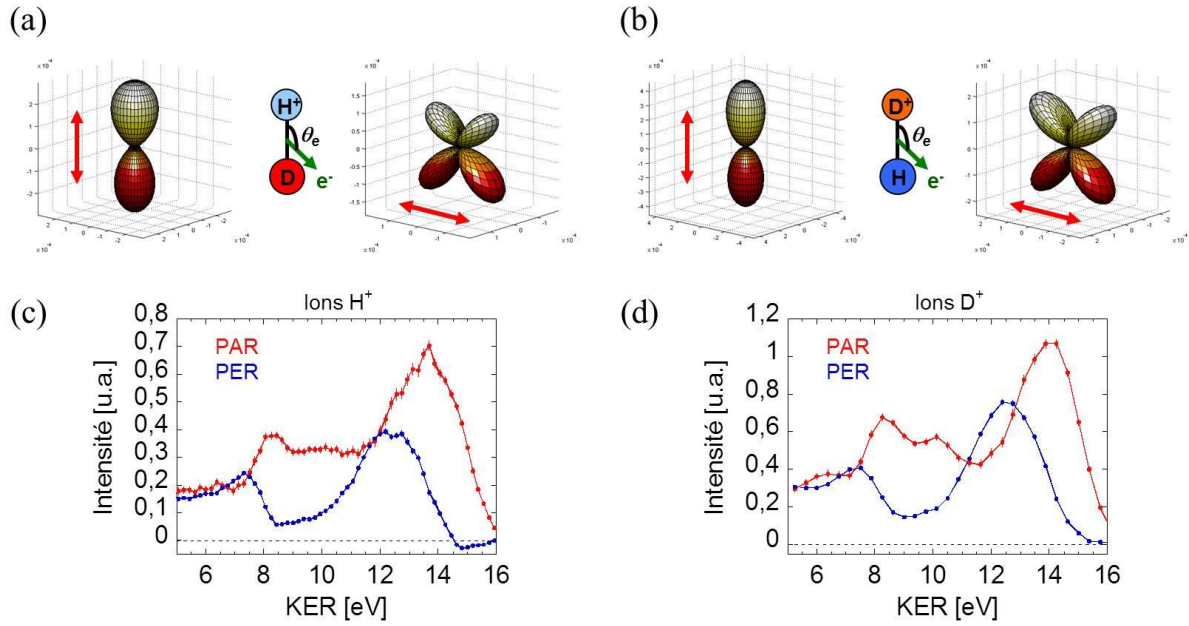


Figure VI-16 : MFPADs associées aux transitions parallèle et perpendiculaire pour les événements coïncidents (H⁺, e) (a) et (D⁺, e) (b) issus de la PID de la molécule HD (KER = 11 eV). Spectres en KER des deux composantes parallèle et perpendiculaire (c) et (d). Le rapport de 1.5 entre les deux échelles des spectres en KER résulte de la différence de largeur de pas en KER pour les voies (H⁺ + D) et (D⁺ + H) analysées avec le même pas en E_{H⁺} et E_{D⁺} respectivement.

Les spectres en KER associés aux composantes parallèle et perpendiculaire, correspondant à une orientation $\chi = 0^\circ$ et $\chi = 90^\circ$ de l'axe moléculaire par rapport à la polarisation linéaire du rayonnement, sont représentés sur les courbes (c) et (d). Les résultats mettent en évidence un comportement comparable pour l'analyse des deux voies de dissociation de la molécule HD formant un ion H⁺ ou D⁺, intermédiaire du point de vue des structures observées entre les résultats obtenus pour les molécules H₂ et D₂ (Figure VI-5). Le spectre en KER pour la transition perpendiculaire a une forme analogue à celles mesurées dans les molécules H₂ et D₂ (cf. Figure VI-5 (a) et (b)), suggérant qu'elle est moins sensible, à cette énergie d'excitation, au changement de dynamique nucléaire entre les trois isotopes. La transition parallèle arbore un effet isotopique visible avec la présence d'un maximum local autour d'un KER de 8 eV, qui est peu prononcé dans H₂, dominant dans D₂ et intermédiaire pour HD. Dans la suite, on focalise la discussion des observables sur les fonctions F₁₁ et F₂₁ et le dichroïsme circulaire.

VI-2.3 Dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire

La Figure VI-17 présente l'évolution en fonction du KER des intégrales $IntF_{11}(KER)$, $IntF_{21}(KER)$ et du dichroïsme circulaire (CD) pour les deux voies d'ionisation dissociative (H⁺ + D) et (D⁺ + H) : le comportement est très similaire, la résolution en KER étant meilleure dans le cas de la voie (H⁺ + D).

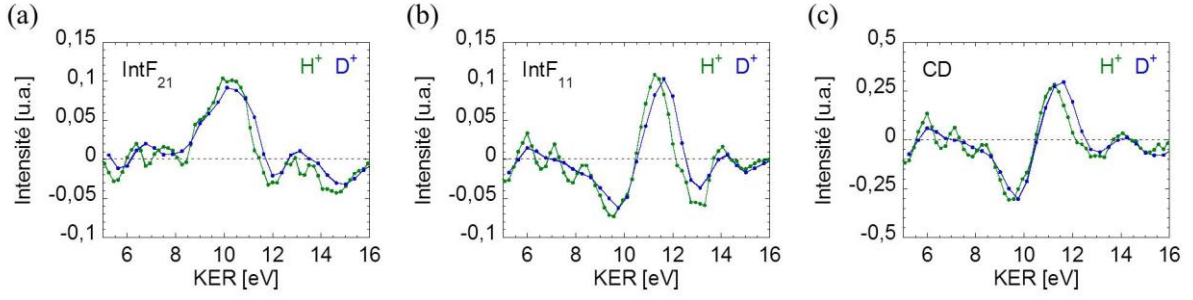


Figure VI-17 : Evolution, en fonction du KER, de l'intégrale sur l'angle polaire θ_e des fonctions F_{21} (a), F_{11} (b) et du CDAD (c), caractérisant la PID de HD induite à $h\nu = 32.5$ eV par une lumière polarisée circulairement, pour les événements coïncidents (H^+ , e) (en vert) et (D^+ , e) (en bleu).

On retrouve sur la Figure VI-18 les caractéristiques principales des coefficients du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{11} et F_{21} mises en évidence pour la PID de H_2 et D_2 à la même énergie de photon. L'oscillation bipolaire de C_{111} est très marquée comme pour H_2 et D_2 , les positions en KER du minima et du maxima étant plus proches de celles observées pour D_2 que pour H_2 . L'allure de C_{121} se rapproche aussi plus de celle observée pour la PID de D_2 que pour celle de H_2 . Les coefficients C_{221} et C_{211} sont très similaires à ceux reportés pour les deux molécules homonucléaires.

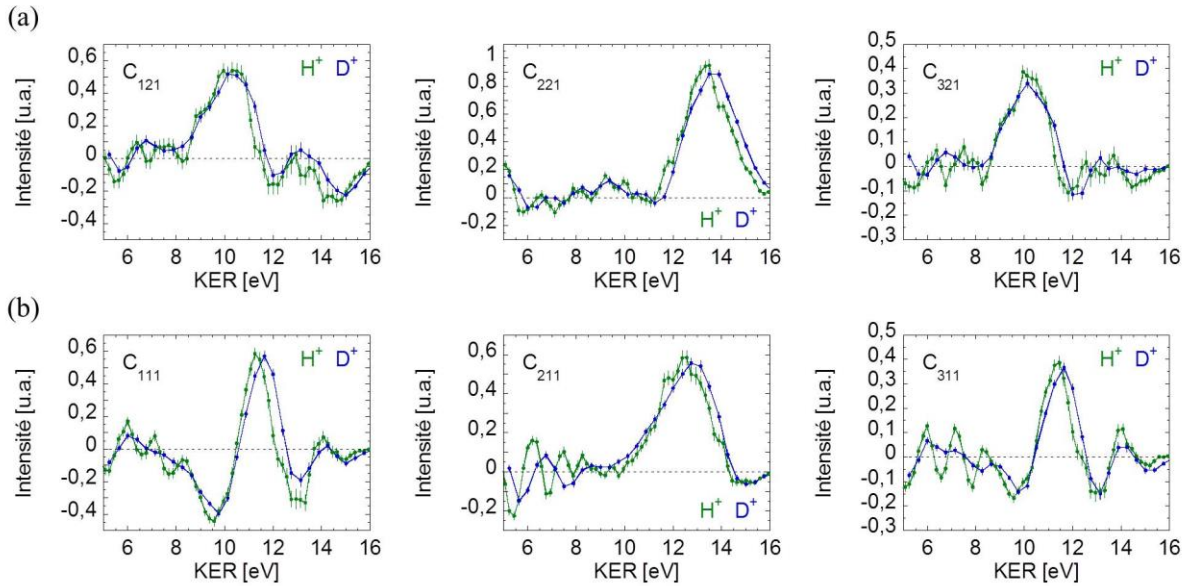


Figure VI-18 : Evolution, en fonction du KER, des coefficients C_{1LN} , C_{2LN} et C_{3LN} issus du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{21} (a) et F_{11} (b) caractérisant les réactions de PID induites dans HD à $h\nu = 32.5$ eV : événements coïncidents (H^+ , e) (en vert) et (D^+ , e) (en bleu).

VI-3 Dépendance spectrale de la photoémission pour la PID résonante des molécules H₂, D₂ et HD

L'évolution spectrale, étudiée sur la ligne DESIRS en utilisant l'accordabilité du rayonnement synchrotron autour de 32.5 eV pour étudier la sensibilité des observables discutées en fonction de l'énergie d'excitation, a été étudiée dans deux séries de mesures.

Une première campagne en polarisation linéaire visait à qualifier le caractère spectral des résultats d'une expérience de photoionisation résonante dissociative de H₂ et D₂, utilisant une harmonique d'ordre élevé (H21) filtrée par des miroirs multicouches dans un train d'impulsions attosecondes, sur la source PLFA au CEA Saclay. Cette expérience pionnière a mis en évidence la faisabilité des mesures de MFPADs utilisant les corrélations vectorielles en coïncidence électron-ion avec une source harmonique à 1 kHz. Ces résultats, ainsi que les mesures complémentaires réalisées à SOLEIL, ont été publiés dans l'article (II) [40] joint à ce chapitre : ils présentent l'évolution progressive en fonction du KER des spectres en énergie des ions fragments H⁺ et D⁺, produits par PID de H₂ et D₂, pour les transitions parallèle et perpendiculaire, ainsi que l'évolution du paramètre d'asymétrie β_{H^+/D^+} des ions fragments.

Nous avons ensuite repris cette étude en fonction de l'énergie d'excitation sur la ligne DESIRS en vue de caractériser la dépendance spectrale du dichroïsme circulaire, pour les trois molécules isotopes H₂, D₂ et HD. Les résultats sont présentés dans les Figures VI-19-20-21-22 sous la forme des trois coefficients du développement en polynômes de Legendre des fonctions F₂₁ et F₁₁ discutés précédemment.

Le premier caractère identifié, commun aux trois systèmes, concerne l'évolution des coefficients C₂₂₁ et C₂₁₁ : la position du maximum du pic observé se déplace d'environ 4 eV sur l'échelle des KER quand l'énergie de photon augmente de 2 eV. Alors que l'amplitude de C₂₂₁ reste constante au cours de ce déplacement, celle de C₂₁₁ augmente significativement. La position en KER des autres structures, notamment celle de l'oscillation bipolaire des coefficients C₁₂₁ (C₃₂₁) et C₁₁₁ (C₃₁₁) est relativement peu dépendante de l'énergie de photon. Cependant la forme de cette structure évolue de la forme bipolaire vers celle d'un pic, et cela plus visiblement pour les molécules D₂ et HD que pour la molécule H₂, pour laquelle le profil en KER du coefficient C₁₁₁ notamment apparaît plus robuste.

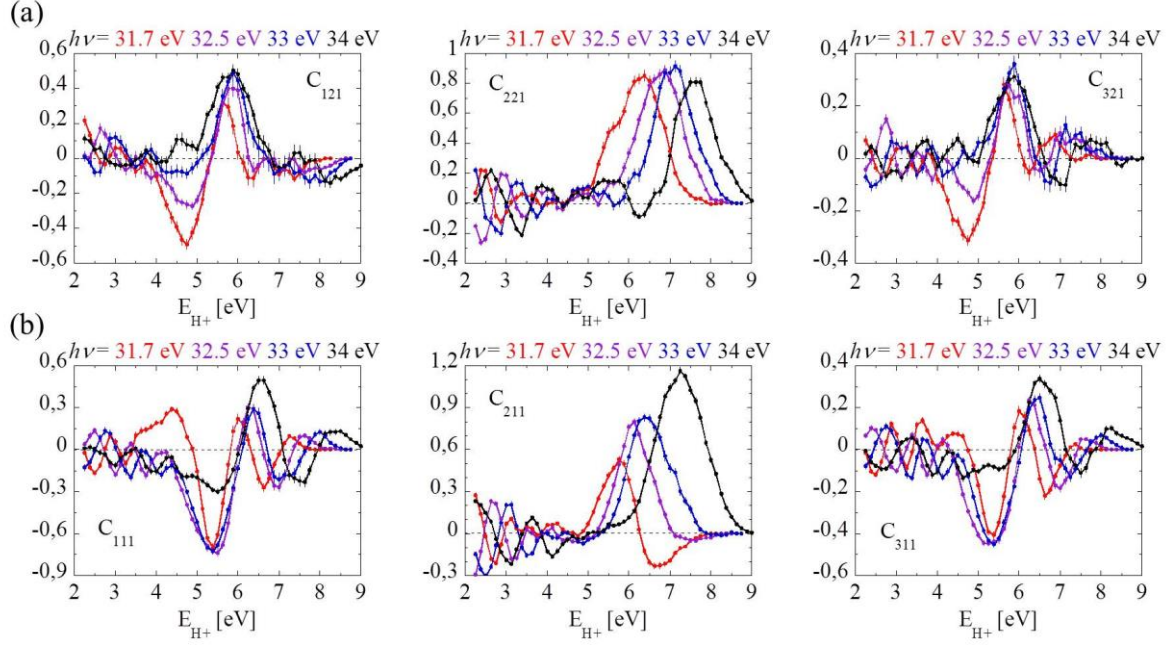


Figure VI-19 : Etude spectrale de l'évolution, en fonction de l'énergie de l'ion fragment E_{H^+} , des coefficients C_{1LN} , C_{2LN} et C_{3LN} issus du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{21} (a) et F_{11} (b) caractérisant les réactions de PID induites dans H_2 à $h\nu = 31.7$ eV (en rouge), 32.5 eV (en violet), 33 eV (en bleu) et 34 eV (en noir).

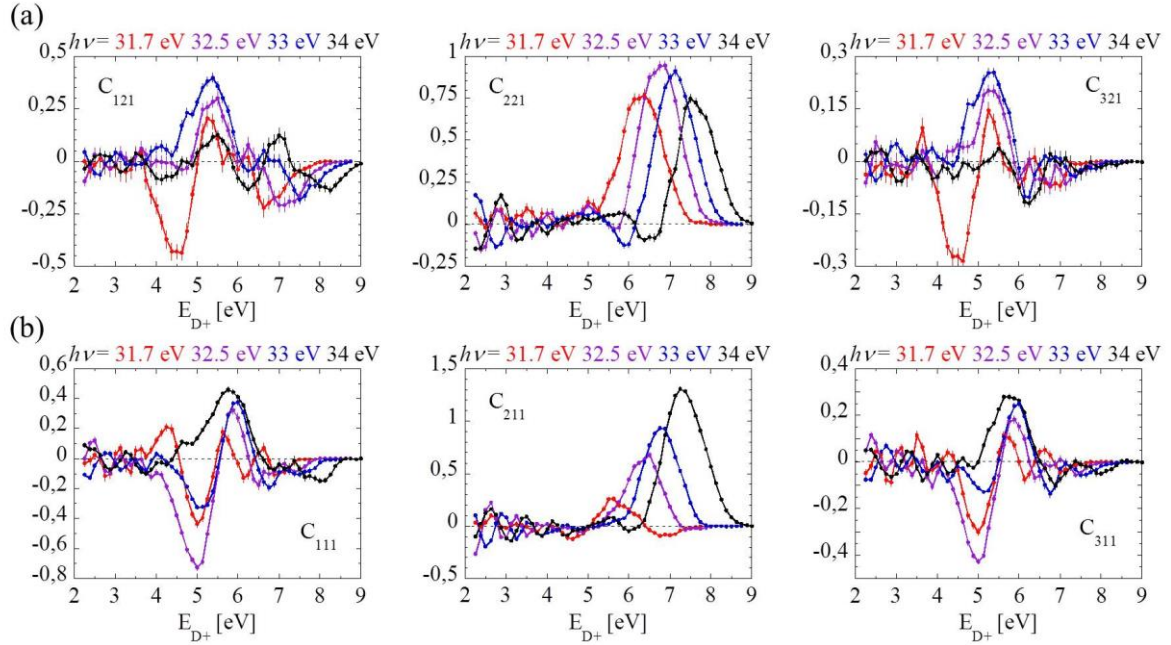


Figure VI-20 : Etude spectrale de l'évolution, en fonction de l'énergie de l'ion fragment E_{D^+} , des coefficients C_{1LN} , C_{2LN} et C_{3LN} issus du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{21} (a) et F_{11} (b) caractérisant les réactions de PID induites dans D_2 à $h\nu = 31.7$ eV (en rouge), 32.5 eV (en violet), 33 eV (en bleu) et 34 eV (en noir).

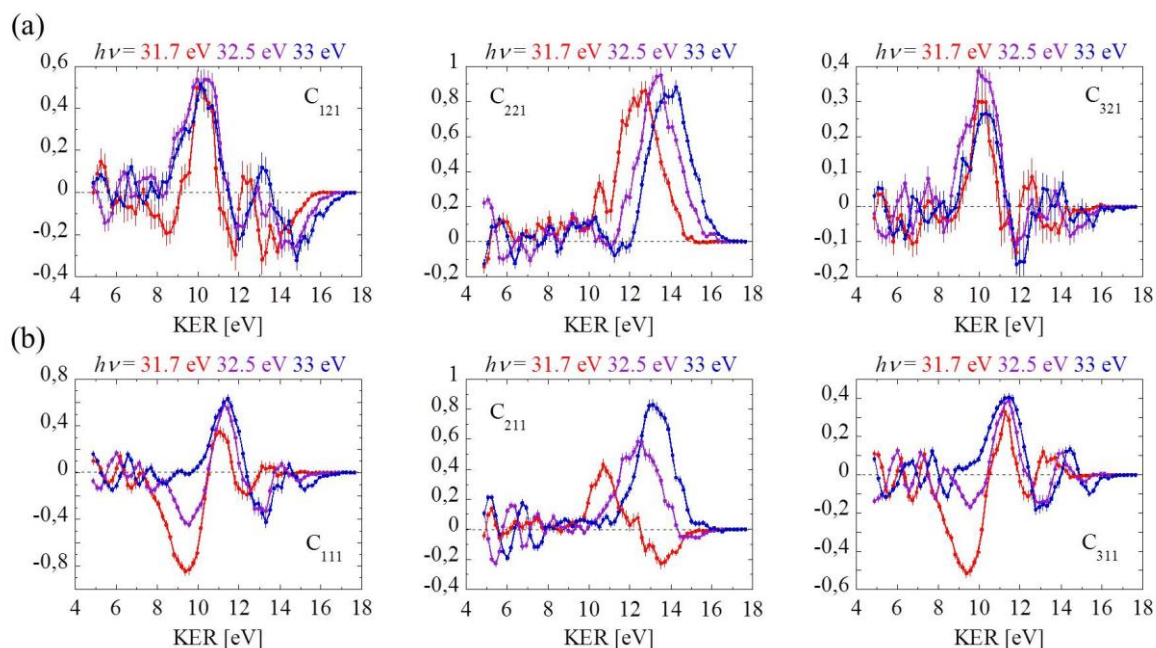


Figure VI-21 : Etude spectrale de l'évolution, en fonction du KER, des coefficients C_{1LN} , C_{2LN} et C_{3LN} issus du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{21} (a) et F_{11} (b) caractérisant les réactions de PID induites dans HD à $h\nu = 31.7$ eV (en rouge), 32.5 eV (en violet) et 33 eV (en bleu), pour les événements coïncidents (H^+ , e).

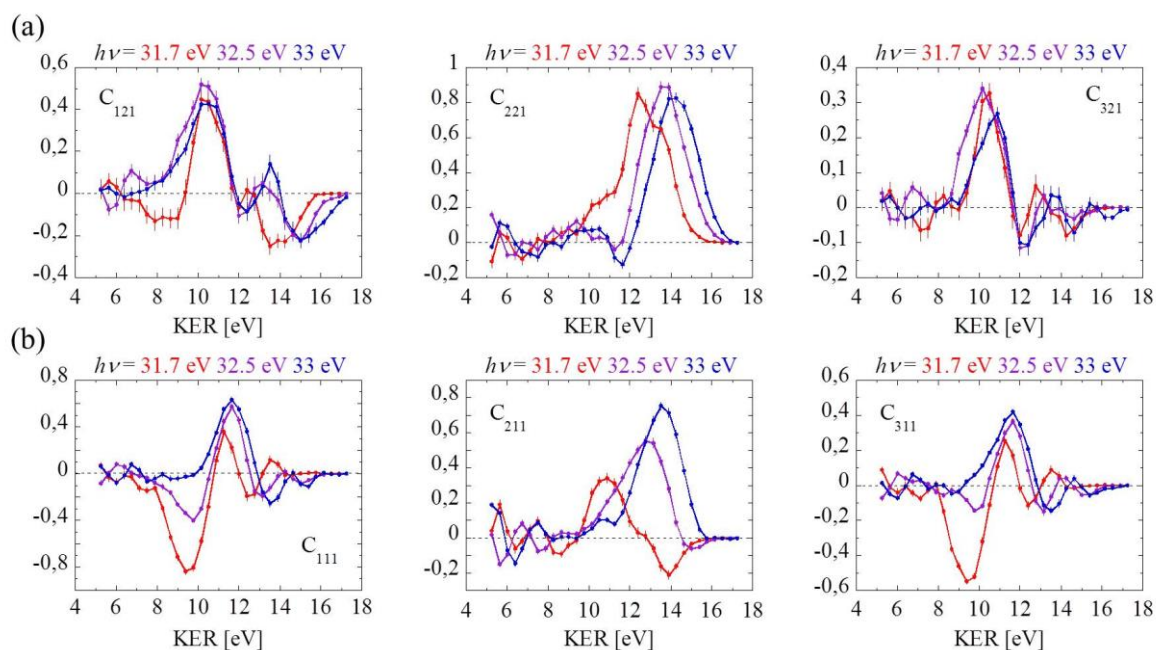


Figure VI-22 : Etude spectrale de l'évolution, en fonction du KER, des coefficients C_{1LN} , C_{2LN} et C_{3LN} issus du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{21} (a) et F_{11} (b) caractérisant les réactions de PID induites dans HD à $h\nu = 31.7$ eV (en rouge), 32.5 eV (en violet) et 33 eV (en bleu), pour les événements coïncidents (D^+ , e).

Nous ne disposons pas à cette étape de calculs permettant de sonder parallèlement l'évolution spectrale calculée.

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la PID résonante de la molécule H_2 , et de ses isotopes D_2 et HD , impliquant les états doublement excités Q_1 et Q_2 par l'étude de la photoémission dans le référentiel moléculaire en fonction de l'énergie cinétique transférée aux noyaux induite à $h\nu = 32.5$ eV par une lumière polarisée circulairement. Ce domaine d'énergie d'excitation est le siège d'interférences quantiques entre différents chemins réactionnels indiscernables impliquant l'ionisation directe, l'autoionisation et la dissociation en compétition sur une échelle de quelques femtosecondes.

Nous avons présenté les résultats des molécules H_2 et D_2 en termes des MFPADs, de l'évolution de l'intégrale des fonctions F_{LN} avec l'énergie $E_{H+/D+}$ de l'ion fragment, et poussé la comparaison avec la théorie jusqu'à l'étape ultime des coefficients $C_{L'LN}$ du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{11} et F_{21} , qui décrivent la phase relative entre les composantes parallèle et perpendiculaire de PI. Les calculs décrivent, avec un très bon accord, l'ensemble des caractéristiques de la PID de la cible H_2 . Dans le cas de la molécule D_2 , la théorie reproduit les principales formes des fonctions F_{00} , F_{20} et F_{22} , mais un désaccord persiste sur le signe des oscillations observées dans les fonctions F_{11} et F_{21} .

Pour approfondir le comportement de la photoémission dans le référentiel moléculaire et notamment celui du dichroïsme circulaire, nous avons suivi deux axes : l'étude au même niveau de la PID de la molécule HD , en considérant les deux voies de dissociation ($H^+ + D$) et ($D^+ + H$), et l'analyse spectrale de la PID des trois isotopes, dans un domaine d'énergie d'excitation étendu autour de 32.5 eV. Ces études ont conduit à un ensemble de résultats qui pourra orienter des expériences et des calculs futurs.

Une des perspectives de ce travail est la mise en œuvre d'une expérience de PID de la molécule H_2 , induite par absorption de deux photons XUV auprès du laser à électrons libres (FEL) FERMI (Trieste, Italie). Basée sur des calculs de A. Palacios et collaborateurs dans le groupe de F. Martín, elle vise à sonder l'influence sur l'issue de la photoionisation de la dynamique nucléaire d'un paquet d'onde vibrationnel, induit dans l'état B de H_2 par l'absorption d'un premier photon, en mesurant dans une première étape les distributions énergétique et angulaire dans le référentiel du laboratoire des ions fragments H^+ et des photoélectrons produits par l'absorption d'un second photon portant le système dans le continuum d'ionisation hors de la région de Franck-Condon de l'état fondamental.

Articles publiés

(I) Circular dichroism in molecular-frame photoelectron angular distributions in the dissociative photoionization of H₂ and D₂ molecules

J. F. Pérez-Torres, J. L. Sanz-Vicario, K. Veyrinas, P. Billaud, Y. J. Picard, C. Elkharrat, S. Marggi Poullain, N. Saquet, M. Lebech, J. C. Houver, F. Martín, and D. Doweck
Physical Review A **90**, 043417 (2014)

(II) Molecular frame photoemission in dissociative ionization of H₂ and D₂ induced by high harmonic generation femtosecond XUV pulses

P. Billaud, M. Géléoc, Y. J. Picard, K. Veyrinas, J. F. Hergott, S. Marggi Poullain, P. Breger, T. Ruchon, M. Roulliay, F. Delmotte, F. Lepetit, A. Huetz, B. Carré, and D. Doweck
Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **45**, 194013 (2012)

Circular dichroism in molecular-frame photoelectron angular distributions in the dissociative photoionization of H₂ and D₂ molecules

J. F. Pérez-Torres,^{1,*} J. L. Sanz-Vicario,^{2,†} K. Veyrinas,³ P. Billaud,^{3,‡} Y. J. Picard,³ C. Elkharrat,³ S. Marggi Poullain,^{3,§} N. Saquet,^{3,||} M. Lebech,⁴ J. C. Houver,³ F. Martín,^{1,5} and D. Dowek³

¹*Departamento de Química, Módulo 13, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*

²*Grupo de Física Atómica y Molecular, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia*

³*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Sud et CNRS, Batiment 210-350, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay Cedex, France*

⁴*Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark*

⁵*Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA-Nanociencia), Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain*

(Received 25 July 2014; published 28 October 2014)

The presence of net circular dichroism in the photoionization of nonchiral homonuclear molecules has been put in evidence recently through the measurement of molecular-frame photoelectron angular distributions in dissociative photoionization of H₂ [Dowek *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233003 (2010)]. In this work we present a detailed study of circular dichroism in the photoelectron angular distributions of H₂ and D₂ molecules, oriented perpendicularly to the propagation vector of the circularly polarized light, at different photon energies (20, 27, and 32.5 eV). Circular dichroism in the angular distributions at 20 and to a large extent 27 eV exhibits the usual pattern in which inversion symmetry is preserved. In contrast, at 32.5 eV, the inversion symmetry breaks down, which eventually leads to total circular dichroism after integration over the polar emission angle. Time-dependent *ab initio* calculations support and explain the observed results for H₂ in terms of quantum interferences between direct photoionization and delayed autoionization from the \mathcal{Q}_1 and \mathcal{Q}_2 doubly excited states into ionic states ($1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$) of different inversion symmetry. Nevertheless, for D₂ at 32.5 eV, there is a particular case where theory and experiment disagree in the magnitude of the symmetry breaking: when D⁺ ions are produced with an energy of around 5 eV. This reflects the subtleties associated to such simple molecules when exposed to this fine scrutiny.

DOI: 10.1103/PhysRevA.90.043417

PACS number(s): 33.80.Eh, 42.65.Re

I. INTRODUCTION

Photoelectron angular distributions of molecules are useful to obtain information about the electronic dynamics in photoionization, including the interplay between electronic and nuclear motions. Those arising from randomly oriented diatomic molecules in gas phase, depending only on two spherical harmonics, were the subject of early theoretical investigations [1,2]. For molecules with a well-defined orientation, angular distributions are much more complex [2] but provide very detailed information on the dynamics of processes such as dissociative photoionization (DPI). Experiments in the gas phase in which the orientation of the molecule at the time of photoejection is fully determined are feasible in current laboratories, thanks to multicoincidence detection techniques such as reaction microscopes [3] or vector correlation methods [4,5]. When these techniques are applied to DPI of diatomic

molecules [$AB + \hbar\omega(\hat{\epsilon}_p) \rightarrow A^+ + B + e^-$], the triplet of vectors (\mathbf{V}_{A^+} , \mathbf{V}_e , $\hat{\epsilon}_p$) corresponding to the velocity of the ionic fragment, the velocity of the ejected electron, and the field polarization axis, respectively, can be measured in coincidence for each DPI event. Therefore, they allow one to obtain a complete kinematical description of the ionization dynamics for oriented or fixed-in-space molecules in the gas phase.

Circular dichroism (CD) represents the different response of a system when exposed to left and right circularly polarized light. CD in photoabsorption of chiral molecules, i.e., without a plane or center of symmetry, is an effect of optical activity already known since its discovery by Pasteur [6]. For such species, the study of photoelectron circular dichroism (PECD) has encountered numerous developments in recent years and has been demonstrated to be a direct and orbital-sensitive chiroptical probe of static and dynamical molecular structures (see [7] and references therein). Recent applications address the determination of absolute molecular stereochemistry in the gas phase [8]. Nonchiral molecules, like diatomic molecules, may also show particular asymmetries with respect to different photon helicities. In spite of the lack of molecular chirality, a handedness may be induced in the photon-molecule system by the experimental geometry, considering enantiomorphic arrangements of the vectors corresponding to molecular orientation, photon propagation and electron ejection [9].

The circular dichroism in photoelectron angular distributions (CDAD) corresponds to the difference in the photoionization cross sections, differential in the emission polar angle θ_e relative to the molecular axis [see Fig. 1(a)], for left and right circularly polarized light. The CDAD of molecular

*Present address: Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustrasse 3, 14195 Berlin, Germany.

†Corresponding author; sanjose@fisica.udea.edu.co; Present address: Departamento de Química, Módulo 13, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain.

‡Present address: Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Batiment 505, F-91405 Orsay Cedex, France.

§Present address: Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas (Unidad asociada CSIC), Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain.

||Present address: School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, United Kingdom.

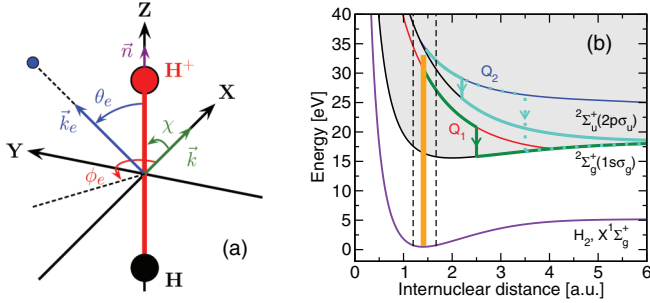


FIG. 1. (Color online) (a) Photoionization axis frame. The molecule is oriented along the Z axis. The light propagation direction is represented by the vector \mathbf{k} along the X axis. The electron is ionized in the direction given by $\Omega_e = (\theta_e, \phi_e)$ and has a momentum vector \mathbf{k}_e . The proton is ejected in the upward direction ($\chi = 90^\circ$) along the molecular axis \mathbf{n} . All results shown in the manuscript correspond to the YZ plane (i.e., $\chi = 90^\circ$, $\phi_e = 90^\circ$, or $\phi_e = 270^\circ$). (b) Potential energy curves of H_2 and H_2^+ . $X^1\Sigma_g^+$ denotes the ground electronic state of H_2 and $2^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ and $2^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$, the ground and the first excited electronic states of H_2^+ (i.e., the first and the second ionization thresholds of H_2 , respectively). A photon of 32.5 eV (orange vertical line) is absorbed by the H_2 molecule within the Franck-Condon region enclosed by dashed lines. The decay of the two lowest $1\Sigma_u^+ 1Q_1$ and $1\Pi_u 1Q_2$ autoionizing states is indicated qualitatively with arrows.

photoelectrons from nonchiral oriented molecules was first investigated theoretically by Ritchie [10], who pointed out that such particular effects may appear due to interferences between the dipolar and higher-order terms in the multipole expansion of the radiation field. Cherepkov [11] predicted the existence of circular dichroism in the angular distributions of photoelectrons from oriented chiral molecules within the dipole approximation but assuming spin-orbit interaction. In a more detailed analysis [12,13], it was demonstrated that CDAD can also exist in oriented linear molecules even within the electric dipole approximation. Three major features were pointed out in the latter case: (i) CDAD in electron photoemission arises from the interference between degenerate continuum partial waves with m values differing by ± 1 . (ii) CDAD vanishes if the triplet of vectors ($\mathbf{n}, \mathbf{k}_e, \mathbf{k}$) corresponding to the orientation of the molecular axis, the direction of the photoelectron momentum, and the direction of propagation of the circularly polarized light, respectively, are coplanar. (iii) For linear molecules with an inversion center, CDAD does not exist in the reflection plane perpendicular to the molecular axis. For other geometrical arrangements, such as the one adopted in the present work [see Fig. 1(a)] for dissociative ionization of H_2 and D_2 , CDAD should be present.

Motivated by these predictions, Westphal *et al.* [14,15] reported the first experimental evidence of CDAD of photoelectrons ejected from oriented CO molecules, adsorbed on a crystal metal surface of Pd(111). Reid *et al.* [16] produced a first experiment in the gas phase with a complete description of the molecular photoionization, by measuring rotationally resolved CDAD with excited NO molecules. Completeness refers here to the determination of all complex dipolar transition matrix elements and their phases for each partial wave in the continuum. This kind of complete experiments has been extended nowadays to photoionization of molecules

in the ground state, taking advantage of dissociative ionization and using multicoincidence detection methods like those mentioned above. By using these methods, CDAD has been observed [17–25] in molecular-frame photoelectron angular distributions (MFPADs) of oriented achiral molecules such as N_2 , CO, NO, O_2 , N_2O , H_2 , and D_2 , following direct or resonant inner- and valence-shell photoionization.

Multicoincidence detection methods are able to elucidate in which direction along the molecular axis the photoion is ejected. Thus, the experiment itself imposes boundary conditions for the ion (electron) localization after the prompt dissociation following the photoionization. This implies that the final total wave function is effectively projected onto stationary continuum states that localize one of the ions (or the remaining bound electron) in a given center. Assuming the geometry shown in Fig. 1, photoions may be released upwards or downwards, so that the delocalized nature of the remaining bound electron in H_2^+ (D_2^+) (a signature of the inversion symmetry) turns out to be now localized [$H(n\ell) + H^+$ or $H^+ + H(n\ell)$], i.e., the localized wave functions become $\phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{1\sigma_g} \pm \phi_{1\sigma_u})$. A discussion on this issue can be found in [26,27], in which MFPADs in dissociative photoionization of H_2 and D_2 are comprehensively analyzed for the case of linearly polarized light by using a time-independent perturbation theory.

One-photon absorption with circularly polarized light photoionizes H_2 (D_2) molecules from the ground state $X^1\Sigma_g^+$ to final continuum states $1\Sigma_u^+$ and $1\Pi_u$. For the photon energies considered in this work, only H_2^+ ionic thresholds $2^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ and $2^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$ need to be considered [see Fig. 1(b)]. This implies that partial waves of the escaping photoelectron may have angular momentum ℓ odd (ungerade continuum orbitals for $1\sigma_g\epsilon\ell$ channels) and ℓ' even (gerade continuum orbitals for $1\sigma_u\epsilon\ell'$ channels) in both $1\Sigma_u^+$ and $1\Pi_u$ final symmetries. As we will see below, the origin of the observed CDAD and the presence of net circular dichroism CD after integration on the polar angle θ_e relies on an ℓ, ℓ' (even-odd) interference in the final-state partial waves with opposite inversion symmetry and m values differing by ± 1 .

From our previous studies in H_2 [28] we have learned that CD effects occur at proton kinetic energies where DPI through both the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ channels is possible. At these proton kinetic energies, CD is almost entirely determined by autoionization from the Q_1 and Q_2 doubly excited states of H_2 . Although the autoionization lifetimes in H_2 and D_2 are identical, one can expect that CD is different, because, due to the different mass of the nuclei, the Franck Condon region in D_2 is narrower than in H_2 , which implies differences in the photoexcitation process, and nuclear motion is slower, which modifies the dissociation dynamics.

In this work, we have theoretically and experimentally investigated CDAD of H_2 and D_2 and we report results in terms of photoelectron emission in the plane that contains the molecular axis and is perpendicular to the light propagation direction \mathbf{k} for three photon energies: 20, 27, and 32.5 eV. This is an extension of our previous work reported in [28], where a more limited photon energy range was considered and resonant effects were investigated only for H_2 . The present results show, in agreement with what was anticipated in Ref. [28]

for H_2 , that for both molecular isotopes CD is possible due to the interference between direct photoionization and delayed autoionization from the Q_1 and Q_2 doubly excited states into ionic H_2^+ states of different inversion symmetry ($1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$). These interferences change dramatically as a function of the nuclear kinetic energy [29]. The present experimental results show the same qualitative behavior for H_2 and D_2 at the three photon energies, while the theory predicts that this behavior should be less similar at 32.5 eV (where autoionizations from Q_1 and Q_2 resonances are simultaneously relevant). The paper is organized as follows. In Sec. II, we introduce the basic formalism for CDAD and in Sec. III our time-dependent theory to obtain CDAD. Experimental and computational details are given in Secs. V and IV, respectively. In Sec. VI, we present our results and discussion. Atomic units are used throughout unless otherwise stated.

II. CIRCULAR DICHROISM FOR PHOTOEMISSION IN THE MOLECULAR FRAME

The molecular-frame photoelectron angular distribution $I(\chi, \theta_e, \phi_e)$ for the geometry shown in Fig. 1 takes a remarkably simple general form in the dipole approximation for incident circularly polarized light [20,30] [here $\mu_0 = 0$ is for linearly polarized light and, for instance, $\mu_0 = +1$ indicates left-handed circularly (LHC) polarized light of positive helicity $h = +1$]:

$$I_{\mu_0=\pm 1, \chi, \phi_e}(\theta_e) = F_{00}(\theta_e) - \frac{1}{2}F_{20}(\theta_e)P_2^0(\cos \chi) - \frac{1}{2}F_{21}(\theta_e)P_2^1(\cos \chi)\cos(\phi_e) - \frac{1}{2}F_{22}(\theta_e)P_2^2(\cos \chi)\cos(2\phi_e) \pm F_{11}(\theta_e)P_1^1(\cos \chi)\sin(\phi_e), \quad (1)$$

where χ is the polar angle ($0 \leq \chi \leq \pi$) indicating the orientation of the molecular axis \mathbf{n} with respect to the light propagation axis \mathbf{k} and the set (θ_e, ϕ_e) indicates the direction of the electron emission vector \mathbf{k}_e in the molecular frame, defined by the molecular axis and the light propagation axis.

In Eq. (1), the dependence on the azimuthal angle ϕ_e and the molecular orientation angle χ is factorized in terms of simple trigonometric functions and associated Legendre polynomials P_{LN} , respectively, so that complete dynamical information about the dissociative photoionization reaction is fully described by the five $F_{LN}(\theta_e)$ functions [31]. These functions can be determined experimentally by performing a Legendre-Fourier analysis in (χ, ϕ_e) of the MFPAD $I(\chi, \theta_e, \phi_e)$, using expression (1). The F_{LN} functions depend on the polar angle θ_e and the total energy (electronic and nuclear) of the final continuum state. To emphasize the geometrical aspect of these functions, the latter dependence has been omitted in the notation. When photoionization is fast in comparison with dissociation of the molecular ion [20], variations with total energy are entirely due to variations in the photoelectron energy, since the nuclei barely move and therefore their kinetic energy remains nearly constant [20]. However, when, as in the present study, both ionization and dissociation occur on a comparable time scale, the energy in the final state is shared between electrons and nuclei, and consequently the $F_{LN}(\theta_e)$ functions do vary with the photoion

kinetic energy [28,32]. We will use this dependence upon θ_e and the photoion kinetic energy to present and discuss our results. In particular, the F_{21} function gives access to the absolute value of the relative phase between the amplitudes for parallel ($^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$) and perpendicular ($^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$) dipole transitions, whereas F_{11} (accessed only by using circularly polarized light) provides the sign of this relative phase and determines the presence of circular dichroism. Once these five functions are extracted experimentally or calculated, MFPADs for any orientation χ of the molecular axis can be fully reconstructed.

The observation of CDAD in the molecular frame is largest for electron scattering in a plane YZ perpendicular to the light propagation axis ($\phi_e = 90^\circ$ or 270°) and containing the molecular axis ($\chi = 90^\circ$), due to the $\sin \phi_e$ dependence in Eq. (1). For the geometry adopted in this work, $\chi = 90^\circ$, Eq. (1) reduces to

$$I_{\mu_0=\pm 1, \chi=90, \phi_e}(\theta_e) = F_{00}(\theta_e) + \frac{1}{4}F_{20}(\theta_e) - \frac{3}{2}F_{22}(\theta_e)\cos(2\phi_e) \pm F_{11}(\theta_e)\sin(\phi_e), \quad (2)$$

and only four F_{LN} functions are needed. In this YZ plane, CDAD is characterized as the relative variation of the MFPAD $I(\chi = 90^\circ, \theta_e, \phi_e = 90^\circ)$ [or $I(\chi = 90^\circ, \theta_e, \phi_e = 270^\circ)$] when the helicity of the light is changed from $h = +1$ (LHC polarized) to $h = -1$ (RHC polarized). In fact, CDAD can be defined in two equivalent forms, and expressed straightforwardly in terms of the F_{LN} functions:

$$\begin{aligned} \text{CDAD}_{\chi=90, \phi_e=90}(\theta_e) &= \frac{I_{+1,90,90} - I_{-1,90,90}}{I_{+1,90,90} + I_{-1,90,90}} \\ &= \text{CDAD}_{\chi=90, h=+1}(\theta_e) = \frac{I_{+1,90,90} - I_{+1,90,270}}{I_{+1,90,90} + I_{+1,90,270}} \\ &= \frac{2F_{11}}{2F_{00} + \frac{1}{2}F_{20} + 3F_{22}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Accordingly, CDAD is driven by the function F_{11} and takes values in the interval $[-1, +1]$. In most experiments performed so far on homonuclear diatomic molecules [18,22–24], CDAD exhibits an antisymmetric behavior with respect to the polar electron emission angle θ_e in the plane perpendicular to the light propagation. In this case, the net circular dichroism CD, defined by integrating over the polar angle, i.e.,

$$\text{CD} = \frac{\int \sin \theta_e d\theta_e (I_{+1,90,90} - I_{-1,90,90})}{\int \sin \theta_e d\theta_e (I_{+1,90,90} + I_{-1,90,90})} \quad (4)$$

vanishes identically. However, we have recently found [28] that CDAD in resonant DPI of H_2 (for impact photon energies in the range 30–35 eV) may strongly depart from the expected antisymmetry in θ_e in specific regions of the ion kinetic-energy release spectrum, and thus the θ_e -integrated CD does not vanish, but shows instead a richer structure attributed to delayed autoionization of Q_n molecular resonances into channels with different inversion symmetry.

III. THEORETICAL METHOD

MFPADs obtained through DPI of simple molecules can be evaluated by using time-independent theories. For instance, the multichannel Schwinger configuration-interaction method

(MC-SCI) of Lucchese and co-workers [33–35] has been shown to provide accurate predictions of molecular-frame photoemission observables measured for a series of molecular targets [20–22,30,31]. Density functional theory (DFT) calculations have also been conducted and predict richly structured measured angular distributions from fixed-in-space small polyatomic molecules [36], with recent developments involving time-dependent DFT [37]. All these calculations were performed within the fixed-nuclei approximation. However, the study of resonant DPI, when autoionization and dissociation occur on a comparable time scale, requires a more sophisticated theory since the nuclei have time to move before the electron is ejected. This can be done only by using a full quantum-mechanical treatment of both the electronic and nuclear motions [38]. This time-independent theory along with Dill's formulas [2] have been used to compute MFPADs in H_2 and D_2 for linearly polarized light [27] as well as for circularly polarized light [23,39]. Here we use instead a recent extension of this methodology to the time domain [40], which allows for the temporal scrutiny of the resonant photodynamics involved in CDAD. The adiabatic and the dipolar approximations are assumed. The axial recoil approximation [41] is also invoked since superexcited states in H_2 dissociate faster than the rotational period of the molecule. In practice, this means that the set $(\mathbf{V}_{H^+}, \mathbf{V}_e, \hat{\mathbf{e}}_p)$ in the vector correlation method are connected with the triplet of vectors $(\mathbf{n}, \mathbf{k}_e, \mathbf{k})$, and corrections due to rotational motion are neglected.

Our method [40] is based on the solution of the time-dependent Schrödinger equation (TDSE):

$$[\mathcal{H}^0(\mathbf{r}, R) + V^{\mu_0}(t) - i\partial_t]\Phi(\mathbf{r}, R, t) = 0, \quad (5)$$

where \mathbf{r} labels the electronic coordinates \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 , R is the internuclear distance, and \mathcal{H}^0 is the H_2 field-free nonrelativistic Hamiltonian neglecting the mass polarization term

$$\mathcal{H}^0(\mathbf{r}, R) = T(R) + \mathcal{H}_{el}(\mathbf{r}, R). \quad (6)$$

Here $T(R) = -\nabla_R^2/2\mu$, \mathcal{H}_{el} is the electronic Hamiltonian, and V^{μ_0} is the laser-molecule interaction potential in the velocity gauge

$$V^{\mu_0}(t) = (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) \cdot \mathbf{A}^{\mu_0}(t), \quad (7)$$

where \mathbf{p}_i is the linear momentum operator for the electron i and \mathbf{A}^{μ_0} is the vector potential of the radiation field with polarization μ_0 . The dipolar operator is commonly referred to the laboratory frame but one can make use of the Wigner rotation matrices to express the operator in the molecular frame [2]. Within the dipole approximation, for circularly polarized light defined by the parameter μ_0 and considering the geometry of Fig. 1, we choose the vector potential to be different from zero in the time interval $[0, T]$ according to the formula

$$\mathbf{A}^{\mu_0}(t) = A_0 \sin^2\left(\frac{\pi}{T}t\right) \begin{pmatrix} 0 \\ \mu_0 \cos\left[\omega\left(t - \frac{T}{2}\right)\right] \\ \sin\left[\omega\left(t - \frac{T}{2}\right)\right] \end{pmatrix}, \quad (8)$$

where A_0 is the vector potential amplitude, which is related to the laser peak intensity by $A_0/\omega = [I \text{ (W/cm}^2\text{)}]/3.5095 \times 10^{16}]^{1/2}$.

The time-dependent wave function $\Phi(\mathbf{r}, R, t)$ is expanded in a basis of fully correlated adiabatic Born-Oppenheimer

(BO) vibronic stationary states of energy W_k , which include the bound states, the resonant doubly excited states, and the nonresonant continuum states of H_2 [40]:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}, R, t) &= C_{gv_g}(t)\phi_g(\mathbf{r}, R)\chi_{v_g}(R)e^{-iW_{gv_g}t} \\ &+ \sum_r \sum_{v_r} C_{rv_r}(t)\phi_r(\mathbf{r}, R)\chi_{v_r}(R)e^{-iW_{rv_r}t} \\ &+ \sum_{\alpha\ell m} \int d\varepsilon \sum_{v_\alpha} C_{\alpha v_\alpha}^{\varepsilon\ell m}(t)\psi_\alpha^{\varepsilon\ell m}(\mathbf{r}, R)\chi_{v_\alpha}(R)e^{-iW_{\alpha v_\alpha}t}, \quad (9) \end{aligned}$$

where ϕ_g , ϕ_r , and $\psi_\alpha^{\varepsilon\ell m}$ represent the ground, doubly excited, and continuum electronic states of H_2 (or D_2), respectively. Here, α represents the full set of quantum numbers for the electronic state of the residual molecular ion H_2^+ (or D_2^+) with BO energy $E_\alpha(R)$ and the indices ε , ℓ , and m correspond, respectively, to the kinetic energy, angular momentum, and the Z component of the angular momentum of the ejected electron.

The vibronic states in Eq. (9) result from the solution of the following eigenvalue equations [40]: (i) for the electronic motion

$$[\mathcal{H}_{el} - \mathcal{E}_g(R)]\phi_g = 0, \quad (10)$$

$$[\mathcal{Q}\mathcal{H}_{el}\mathcal{Q} - \mathcal{E}_r(R)]\phi_r = 0, \quad (11)$$

$$[\mathcal{P}\mathcal{H}_{el}\mathcal{P} - \mathcal{E}_\alpha(R)]\psi_\alpha^{\varepsilon\ell m} = 0, \quad (12)$$

where \mathcal{P} and $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$ are Feshbach projection operators that project onto the nonresonant and resonant parts of the continuum wave function, respectively, and (ii) for the nuclear motion

$$[T(R) + \mathcal{E}_g(R) - W_{g,v_g}]\chi_{v_g} = 0, \quad (13)$$

$$[T(R) + \mathcal{E}_r(R) - W_{r,v_r}]\chi_{v_r} = 0, \quad (14)$$

$$[T(R) + \mathcal{E}_\alpha(R) + \varepsilon - W_{\alpha,v_\alpha}]\chi_{v_\alpha} = 0, \quad (15)$$

where W_{xv_x} refers to the total vibronic energy.

The electronic wave functions ϕ_r and $\psi_\alpha^{\varepsilon\ell m}$ are not eigenfunctions of the electronic Hamiltonian, which can be written as a sum of projected operators $\mathcal{H}_{el} = \mathcal{Q}\mathcal{H}_{el}\mathcal{Q} + \mathcal{P}\mathcal{H}_{el}\mathcal{P} + \mathcal{Q}\mathcal{H}_{el}\mathcal{P} + \mathcal{P}\mathcal{H}_{el}\mathcal{Q}$. The $\mathcal{Q}\mathcal{H}_{el}\mathcal{Q}$ term describes the interaction between the \mathcal{Q} and \mathcal{P} subspaces, which is responsible for the autoionizing decay of the doubly excited states into the continuum. Thus, by introducing the ansatz (9) into the TDSE (5) and projecting onto the basis of stationary vibronic states, one arrives at a set of coupled linear differential equations in which these couplings, in addition to the dipole-induced ones, explicitly appear [40],

$$\begin{aligned} i\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} C_{gv_g} \\ C_{rv_r} \\ C_{\alpha v_\alpha}^{\varepsilon\ell m} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & A(t)V_{gv_g}^{rv_r} & A(t)V_{gv_g}^{\alpha v_\alpha \varepsilon\ell m} \\ A(t)V_{rv_r}^{gv_g} & 0 & \mathcal{Q}\mathcal{H}\mathcal{P}_{rv_r}^{\alpha v_\alpha \varepsilon\ell m} \\ A(t)V_{\alpha v_\alpha}^{\varepsilon\ell m} & \mathcal{P}\mathcal{H}\mathcal{Q}_{\alpha v_\alpha}^{rv_r \varepsilon\ell m} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{gv_g} \\ C_{rv_r} \\ C_{\alpha v_\alpha}^{\varepsilon\ell m} \end{pmatrix}, \quad (16) \end{aligned}$$

where each matrix term represents a matrix block and we have neglected nonadiabatic electrostatic couplings. This system of equations must be integrated for $t \geq T$. This time must be larger than the lifetime of the $\mathcal{Q}_{1,2}$ resonant states to allow for their complete decay [40]. In the velocity gauge, the operator $\mathbf{p}_{j\mu_0} = -i\nabla_{j\mu_0}$ is $-i\partial/\partial z_j$ for $\mu_0 = 0$ (linear polarization along the molecular axis) and $-i(\mp\partial/\partial z_j \pm i\partial/\partial y_j)/\sqrt{2}$ for $\mu_0 = \pm 1$ (circular polarization with components in the YZ plane). Given that the light propagation vector lies on the X axis (see Fig. 1) one needs to consider only the Y and Z components of the dipolar operator. In this work we will consider only very weak intensities, so that the population of the initial state $X^1\Sigma_g^+$ remains very close to 1 for all times and multiphoton absorption is negligible compared to one-photon absorption. Thus, in practice, we can consider two sets of coupled equations, the first one for final states $^1\Sigma_u^+$ (parallel transitions to states with $\Lambda = 0$ and $m = 0$) and the second one for final states $^1\Pi_u$ (perpendicular transitions to states with $\Lambda = 1$ and $m = \pm 1$). After propagating both sets separately, the asymptotic amplitudes are collected and then added coherently in the differential cross sections as explained below.

The asymptotic wave function that describes an ejected electron in channel α satisfying incoming wave boundary conditions admits a partial-wave decomposition [2]:

$$\Psi_{\alpha}^{(-)}(\mathbf{r}, R, t) = \sum_{\ell m} i^{\ell} e^{-i\sigma_{\ell}(\varepsilon)} \mathcal{Y}_{\ell}^{m*}(\theta_e, \phi_e) \times \psi_{\alpha}^{\varepsilon \ell m}(\mathbf{r}, R) \chi_{v_{\alpha}}(R) e^{-iW_{\alpha v_{\alpha}} t}, \quad (17)$$

where $\sigma_{\ell}(\varepsilon) = \arg\Gamma(\ell + 1 - i/\sqrt{2\varepsilon})$ is the Coulomb phase shift. As mentioned in the Introduction, vector correlation methods are capable of detecting the momentum and direction of all ejected charged particles, and specifically of elucidating in which direction along the internuclear distance axis the proton escaped. With reference to Fig. 1, protons may be released upwards (U) or downwards (D) and, consequently, a combination of the partial-wave expansions for the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ channels must be performed to fulfill the specific asymptotic condition [26]

$$\Psi_{U,D}^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s\sigma_g}^{(-)} \pm \Psi_{2p\sigma_u}^{(-)}], \quad (18)$$

which implies that final transition amplitudes ($C_{1s\sigma_g v}^{\varepsilon \ell m}, C_{2p\sigma_u v}^{\varepsilon \ell m}$) are added for the U case and subtracted for the D case.

Molecular-frame photoelectron angular distributions or, equivalently, photoionization probabilities differential in proton energy ($E_{H^+} = W_{\alpha, v_{\alpha}} - W_{\infty}$, where W_{∞} is the energy of a H atom infinitely separated from H^+) and in the solid angle of the ionized electron, can be evaluated following Dill's procedure [2], for any arbitrary polarization μ_0 , replacing the dipolar transition matrix elements by the asymptotic transition amplitudes obtained after integrating the TDSE:¹

$$\begin{aligned} \frac{d^3 P^{\mu_0}}{d\Omega_n dE_{H^+} d\Omega_e} &= \int d\varepsilon \sum_{\alpha_a \alpha_b} \sum_{\mu_a \mu_b} \sum_{\ell_a \ell_b} \sum_{m_a m_b} i^{(\ell_a - \ell_b)} e^{i[\sigma_{\ell_b}(\varepsilon) - \sigma_{\ell_a}(\varepsilon)]} (-1)^{m_b + \mu_a - \mu_0} (C_{\alpha_a v}^{\varepsilon \ell_a m_a \mu_a})^* (C_{\alpha_b v}^{\varepsilon \ell_b m_b \mu_b}) \\ &\times \sum_{L_e} \sqrt{\frac{(2\ell_a + 1)(2\ell_b + 1)}{2L_e + 1}} \langle \ell_a \ell_b 00 | L_e 0 \rangle \langle \ell_a \ell_b - m_a m_b | L_e M_e \rangle \mathcal{Y}_{L_e}^{M_e*}(\theta_e, \phi_e) \\ &\times \sum_L \sqrt{\frac{1}{2L + 1}} \langle 11 - \mu_a \mu_b | L N \rangle \langle 11 - \mu_0 \mu_0 | L 0 \rangle \mathcal{Y}_L^N(\theta_n, \phi_n), \end{aligned} \quad (19)$$

with

$$\begin{aligned} \mu_{a,b} &= 0, \pm 1, \quad N = -\mu_a + \mu_b, \quad M_e = -m_a + m_b, \\ \ell_a + \ell_b &\geq L_e \geq |\ell_a - \ell_b| \quad \text{and} \quad 0 \leq L \leq 2. \end{aligned}$$

In this equation, $\Omega_e = (\theta_e, \phi_e)$ is the solid angle for the photoelectron emission direction, $\chi \equiv \Omega_n = (\theta_n, \phi_n)$ (see Fig. 1), $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J M \rangle$ denotes a Clebsch-Gordan coefficient, and $C_{\alpha_a, b v_{\alpha_a, b}}^{\varepsilon \ell_a, m_a, \mu_a, \mu_b}$ is the transition amplitude to a continuum vibronic state for a given value of $\mu_{a,b}$ and for the given channel

$\alpha_{a,b} = U$ or D as defined in Eq. (18). Note that in Eq. (19) the first summation over α_a and α_b runs over the two ionization channels corresponding to the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ states, for both the parallel ($^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Sigma_u$) and the perpendicular ($^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Pi_u$) transitions. The indices ℓ_a and ℓ_b represent the angular momenta of the ejected electron for each channel and final symmetry.

As shown in [31], Eq. (19) for MFPADs is formally and computationally equivalent to Eq. (1), expressed in terms of F_{LN} functions and simple trigonometric functions. To see the connection, the F_{LN} functions can be partial-wave expanded in terms of Legendre polynomials and transition amplitudes as a function of the total vibronic energy $W_{\alpha v_{\alpha}}$, or equivalently, the proton kinetic energy E_{H^+} :

$$F_{LN}(E_{H^+}, \theta_e) = \sum_{L_e = |\ell_a - \ell_b|}^{\ell_a + \ell_b} D_{L_e LN}^{\mu_0}(E_{H^+}) P_{L_e}^N(\cos \theta_e), \quad (20)$$

¹Note that, in Eq. (1) of Ref. [27], a factor $4\pi^2\omega/c$ was introduced, so that the square of the transition amplitude directly leads to cross sections in the framework of time-independent perturbation theory. In the present work, approximate cross sections may be retrieved by multiplying the asymptotic transition probabilities by a factor $3\omega/8TI$ [40].

where

$$\begin{aligned}
 D_{LeLN}^{\mu_0}(E_{H^+}) &= \frac{(-1)^N (-i)^{\delta_{L,1}\delta_{N,1}}}{1 + \delta_{N,0}} i^{(\ell_a - \ell_b)} \\
 &\times \sum_{\alpha_a \alpha_b} \sum_{\mu_a \mu_b} \sum_{\ell_a m_a} \sum_{\ell_b m_b} (-1)^{m_b + \mu_a - \mu_0} \\
 &\times \sqrt{\frac{(2\ell_a + 1)(2\ell_b + 1)(L_e - N)!(L - N)!}{(L_e + N)!(L + N)!}} \\
 &\times \langle \ell_a \ell_b 00 | L_e 0 \rangle \langle \ell_a \ell_b m_a - m_b | L_e - N \rangle \\
 &\times \langle 11 - \mu_a \mu_b | LN \rangle \langle 11 - \mu_0 \mu_0 | L0 \rangle \\
 &\times \int d\varepsilon (C_{\alpha_a v}^{\varepsilon \ell_a m_a \mu_a})^* (C_{\alpha_b v}^{\varepsilon \ell_b m_b \mu_b}) e^{i[\sigma_{\ell_b}(\varepsilon) - \sigma_{\ell_a}(\varepsilon)]}. \quad (21)
 \end{aligned}$$

The F_{LN} functions can be accessed experimentally as a function of the proton kinetic energy, so that a direct comparison between theory and experimental results for MFPADs is already feasible at this partial-wave level, providing the strongest test of theory and experiment, since it is done at the level of transition amplitudes and their relative partial-wave phase shifts.

IV. COMPUTATIONAL DETAILS

A detailed description of this method can be found in [38,40,42]. Briefly, a standard configuration-interaction (CI) method is used to obtain the H_2 ground state $X^1\Sigma_g^+$ and bound excited state, whereas a truncated CI method compatible with the Feshbach formalism is used to obtain the resonant states $Q_{1,2}^1\Sigma_u^+$ and $Q_{1,2}^1\Pi_u$. The CI method uses H_2^+ orbitals expanded in one center, in terms of a basis set consisting of 180 B splines of order $k = 8$, including angular momenta from $\ell = 0$ up to $\ell = 16$ enclosed in an electronic box of size 60 a.u. For a more detailed description of B splines and their applications in atomic and molecular physics, see [42]. Nonresonant electronic continuum states $\psi_\alpha^{\varepsilon \ell m}$ are evaluated by using an \mathcal{L}^2 close-coupling approach. The uncoupled continuum states (UCSs) that enter in this formalism are built up as antisymmetrized configurations of the type $[n\ell\lambda_\pi(\mathbf{r}_1), n\ell\lambda_\pi^{(\ell)}(\mathbf{r}_2)]$, where $n\ell\lambda_\pi$ corresponds to a H_2^+ target state and $n\ell\lambda_\pi^{(\ell)}$ is a H_2^+ orbital that represents the ionizing electron within the subspace of angular momentum ℓ and parity π . For instance, the configurations for the four continua used in this work have the following forms:

(a) two continua of symmetry $^1\Sigma_u^+$ built up with configurations $1s\sigma_g n\sigma_u^{(\ell)}$ ($n = 1, 75$) for channels with $\ell = 1, 3, 5$, and 7 , and $2p\sigma_u n\sigma_g^{(\ell)}$ ($n = 1, 75$) for $\ell = 0, 2, 4$, and 6 ;

(b) two continua of symmetry $^1\Pi_u$ built up with configurations $1s\sigma_g n\pi_u^{(\ell)}$ ($n = 1, 75$) for $\ell = 1, 3, 5$, and 7 , and $2p\sigma_u n\pi_g^{(\ell)}$ ($n = 1, 75$) for $\ell = 2, 4, 6$, and 8 .

These UCSs are then energy normalized and interchannel coupling between the different degenerate ℓ channels is introduced by solving the Lippman-Schwinger equation [38,42,43]. The vibrational wave functions χ_{v_g} , χ_{v_r} , and χ_{v_α} are also expanded in terms of a B -spline basis set, using 240 B splines of order $k = 8$ inside a box of $R_{\max} = 12$ a.u. For the time-dependent solution, we use a sixth-order

Runge-Kutta integrator to solve a system of equations that reaches dimensions up to 30 000 vibronic states. Experimental results on circular dichroism have been obtained with synchrotron radiation. This condition may be achieved in a time-dependent methodology by propagating the TDSE using laser pulses with relatively low intensities and long duration. Such perturbative stationary conditions are met with a pulse duration $T = 10$ fs and a laser peak intensity of $I = 10^{12}$ W/cm². Transition amplitudes $C_{\alpha v}^{\varepsilon \ell m}(t > T)$ (which also carry the short-range phase shift) for $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ final states are collected for all ℓ partial waves in a discretized set of continuum energies ε and then inserted in Eq. (19) or (21).

V. EXPERIMENTAL DETAILS

A description of the experimental setup used in applying the vector correlation (VC) method for the most recent measurements of MFPADs in D_2 has already been outlined in [44]. It allows measuring in coincidence the ejection velocity vectors of photoelectrons and photoions emitted in the same DPI event for molecules in the gas phase subject to synchrotron radiation. A double electron-ion velocity spectrometer [5] combines time-of-flight- (TOF-) resolved ion-electron coincidence detection and imaging techniques with position-sensitive detection. A collimated beam of H_2 (D_2) molecules emerges from the supersonic molecular jet SAPHIRS [45] and the circularly polarized light is provided by the VUV beamline DESIRS at the third-generation synchrotron radiation facility SOLEIL, operated in the eight-bunch mode with a period $T = 147$ ns and a pulse width limited to $\Delta t = 50$ ps. The circular polarization rate s_3/s_0 of the light, where (s_0, s_1, s_2, s_3) are the Stokes parameters, was higher than 95%. The two beams intersect at right angles in the interaction region located at the center of the spectrometer.

Electrons and ions resulting from DPI are extracted from the interaction region by a dc uniform electric field (from 15 V/cm for photons of $\hbar\omega = 19$ eV up to 150 V/cm for photon energies of $\hbar\omega = 32.5$ eV), then focused with two electrostatic lenses ensuring a 4π collection of both particles in the energy region of interest, and finally collected by the two-delay line position-sensitive detectors (PSDs) DLD40 RoentDek. The three components of the velocity in $(\mathbf{V}_{H^+}, \mathbf{V}_e)$ for each coincident DPI event are deduced from the impact positions of the particles at the PSDs and their TOF. The space focusing induced by the electrostatic lenses reduces the influence of the finite dimensions of the interaction region on the spatial resolution, while the global bending of the ion and/or electron trajectories preserving the time-of-flight information enables us to achieve an efficient collection of the emitted particles for a reduced magnitude of the extraction field. This property minimizes the influence of the finite temporal resolution, of the order of 150 ps in these experiments, mostly influencing the resolution of the electron versus velocity component parallel to the extraction field. The instrumental widths are implemented in a Monte Carlo simulation of the charged particle trajectories which enables us to convolute the theoretical results with the apparatus function as presented below. Since the ion-fragment energy resolution is estimated at about 0.5 eV for extraction fields of the order of 100 V/cm, the evolution of the MFPADs as a function of

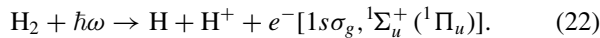
the proton kinetic energy (KE) will be presented for selection of the coincident events in bands of corresponding KE width.

The VC method allows for the construction of ion-electron kinetic-energy correlation diagrams (KECDs), which corresponds to a two-dimensional (2D) histogram of the (H^+ , e^-) coincident events, deduced from the analysis of the moduli of the ($\mathbf{V}_{H^+}, \mathbf{V}_e$) vectors. This probability distribution is represented as a function of the electron energy and the photoion kinetic energy. A detailed analysis of the events in these KECDs for H_2 and D_2 DPI has been discussed elsewhere [44,46]. By integrating the KECDs over the electron energy one obtains the DPI cross section as a function of the photoion KE.

The F_{LN} functions in Eq. (1) for each process appearing in the KECD diagrams with energies (E_{H^+} , E_{e^-}) are extracted from all the coincident events (H^+ , e^-) recorded with a 4π collection by the VC method, by performing a Legendre-Fourier analysis (with a three-angle fit) of the directly measured MFPAD $I(\chi, \theta_e, \phi_e)$ distribution. Therefore MFPADs can be discriminated for any photoion KE or electron energy [32].

VI. RESULTS

We present results for MFPADs, CDAD, and total CD in DPI of both H_2 and D_2 molecules, excited by three different photon energies, which represent distinct physical situations in terms of the role that autoionizing processes play in the photodynamics: 20 eV for H_2 (and 19 eV for D_2), 27 eV, and 32.5 eV. Figures 2 and 3 show the dissociative ionization probability components, which correspond (up to a scale factor 2π) to the (θ_e, ϕ_e) -integrated quantity $F_{00} + 0.25F_{20}$; the insets represent polar plots of the MFPADs resulting from Eq. (2) or Eq. (19) for orientational molecular geometry $\chi = 90^\circ$ and $\phi_e = 90^\circ$ (left side) and $\phi_e = 270^\circ$ (right side), as a function of H^+ (D^+) KE. At photon energies around 20 eV, the dominant process is direct nonresonant dissociative photoionization into the dissociative part of the $H_2^+ \rightarrow 2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ channel (see Fig. 1) for both final symmetries $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ (in the following, symbols within parentheses indicate the ionization channel $n\lambda_{g,u}$ and the symmetry of the final electronic state $^{2S+1}\Lambda_{g,u}^\pm$):



This process is relevant only at very low H^+ (D^+) kinetic energies, which is a consequence of the rapid decrease of the Franck-Condon overlap between the initial vibrational state of the H_2 (D_2) and the vibrational states corresponding to the dissociative continuum of H_2^+ (D_2^+). At this photon energy, when linear polarization is used, the photoelectron emission is preferentially produced in the form of a p wave, indicating that the first partial wave for the ejected electron [$\sigma_u^{(\ell_a=1)}$ ($\pi_u^{(\ell_b=1)}$) for $^1\Sigma_u^+$ ($^1\Pi_u$) final symmetries, respectively] dominates [27]. Thus, according to Eqs. (20) and (21), the dominant contributions to the MFPADs come from $L_e = 0, 1$, and 2. When using left circularly polarized light with the polarization vector rotating in the YZ plane, contributions from the molecular orientations parallel ($^1\Sigma_u^+$) and perpendicular ($^1\Pi_u$) to the polarization axis are added coherently. Available experimental results in D_2 for the DPI probability and the MFPADs are in very good agreement with the calculations.

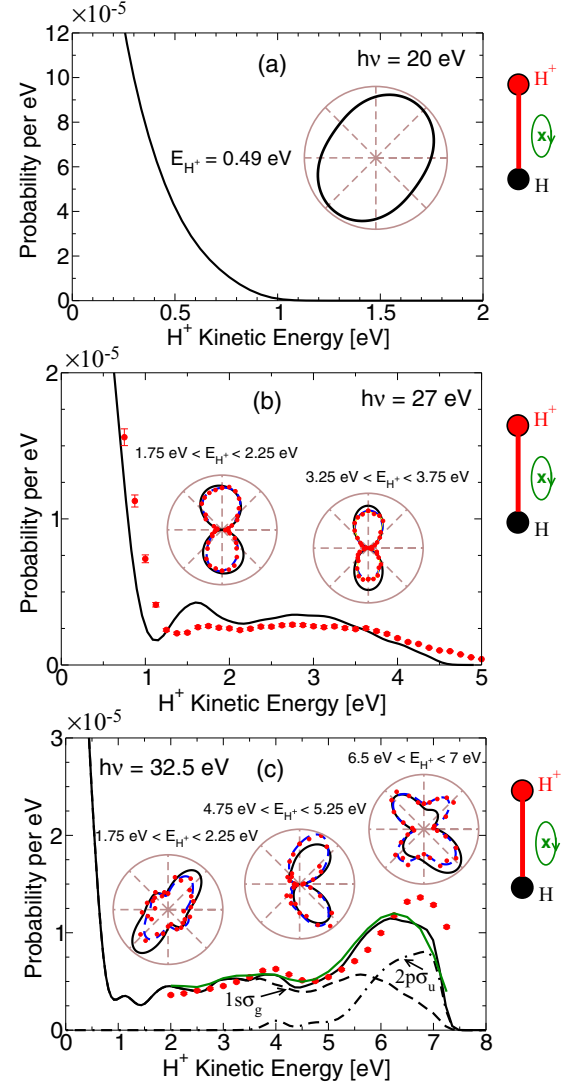
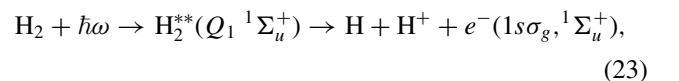
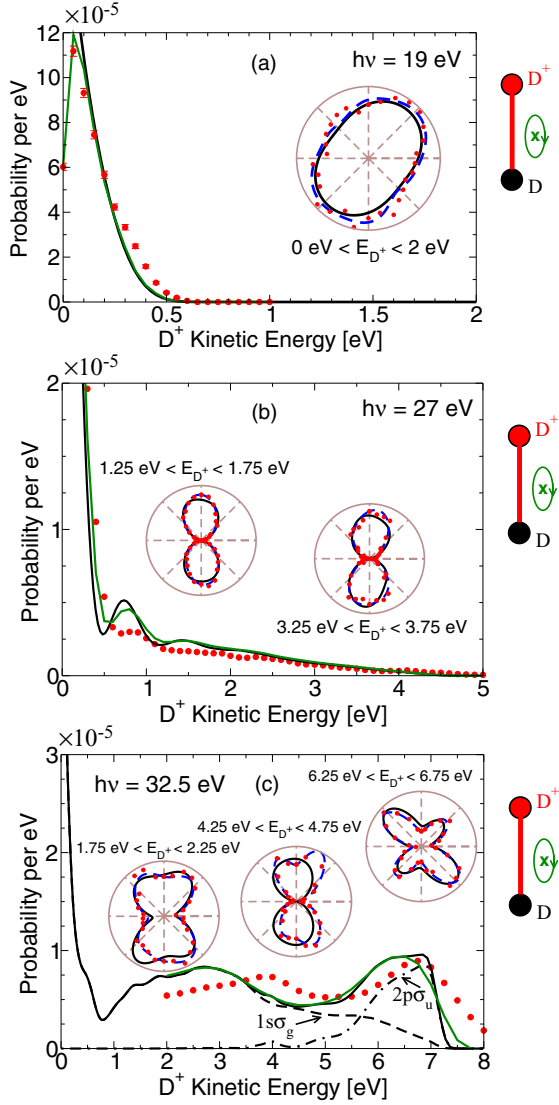


FIG. 2. (Color online) Dissociative ionization probability in H_2 as a function of the proton kinetic energy for left-handed circularly polarized light for three photon energies: (a) $\omega = 20$ eV, (b) $\omega = 27$ eV, and (c) $\omega = 32.5$ eV. The probability corresponds to the geometry displayed in Fig. 1 and it is equal to the quantity $F_{00} + 0.25F_{20}$ after integrating Eq. (2) over θ_e and ϕ_e . Experiment and theory are normalized on the θ_e -integrated F_{00} summed in a broad KE range chosen for each photon energy. Red circles, experimental results; black solid line, theoretical results; green solid line, theoretical results convoluted with the instrumental resolution; black dashed line, dissociative ionization probability associated with the $1s\sigma_g$ ionization channel; black dash-dotted line, probability associated with the $2p\sigma_u$ channel. Insets: Polar plots of the MFPADs in the YZ plane at fixed proton kinetic energies averaged within the energy intervals indicated in the figure. Same notation as for the probabilities plus a blue dashed line indicating a fitting to the experimental results.

For a photon energy of 27 eV the autoionization process (AI) through Q_1 doubly excited states is now an open channel (a process indicated qualitatively in Fig. 1), i.e.,

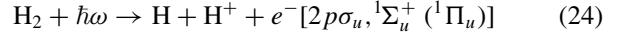


FIG. 3. (Color online) As fig. 2 but with D₂.

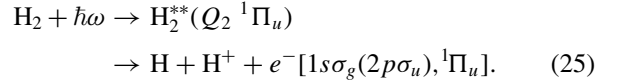
which adds up to the direct ionization process of Eq. (22). The contribution of Q_1 resonances of $^1\Pi_u$ symmetry is almost negligible in comparison with those of $^1\Sigma_u^+$ symmetry and direct ionization to $2p\sigma_u$ is nearly a closed channel. The kinetic-energy distributions of the DPI yields shown in Figs. 2(b) and 3(b) for H₂ and D₂, respectively, now show structures beyond 1 eV attributed to interferences between DPI and AI channels. These structures are expected to be more pronounced in H₂ than in D₂, since the effective Frank-Condon region in D₂ is narrower than in H₂ and fewer doubly excited states are populated. Experimental results for D₂ [Fig. 3(b)] show a pattern of smooth oscillations above the direct dissociative ionization contribution (KE > 0.5 eV) in agreement with our theoretical results. Concerning MFPADs at 27 eV, they show a dominant p -like orbital shape. This is because the dominant contribution to autoionization into the H₂⁺ ($1s\sigma_g$) channel comes from the $1Q_1$ $^1\Sigma_u^+$ doubly excited state, which mainly decays into a $\sigma_u^{(\ell=1)}$ partial wave. This p -wave behavior is quite robust in the whole KE spectrum due

to the rather small contribution of DPI and AI involving $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ ionization channels of $^1\Pi_u$ symmetry.

For a photon energy of 32.5 eV [Figs. 2(c) and 3(c)], both photoionization yields and MFPADs are much more complex due to the increasing number of channels involved. In addition to the processes described by Eq. (22) and (23) (the latter now contributing to the ionization signal up to 7.5 eV), new reactions add up due to DPI into the open $2p\sigma_u$ ionization channel and AI from the Q_2 $^1\Pi_u$ doubly excited states to the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ ionization channels (see Fig. 1), i.e.,



and



Processes leading to ionization in the $1s\sigma_g$ channel contribute to different regions of the KE spectrum. DPI of Eq. (22) is significant only at low fragment kinetic energies (0–1 eV), the AI process (23) contributes to all kinetic energies above 1 eV, whereas the decay of the Q_2 $^1\Pi_u$ resonances contributes at intermediate energies ($E_{\text{kin}} \sim 1$ –5 eV). In contrast, processes involving the second ionization channel $2p\sigma_u$, (24) and (25), contribute from the intermediate- to the high-energy region ($E_{\text{kin}} \sim 4$ –7.5 eV). Although not shown explicitly in Figs. 2 and 3, for the $1s\sigma_g$ ionization channel, the contribution from the $^1\Sigma_u^+$ symmetry is larger than from the $^1\Pi_u$ one, while the opposite occurs for the $2p\sigma_u$ channel.

Pure parallel transitions to $^1\Sigma_u^+$ final states or perpendicular ones to $^1\Pi_u$ final states induced by linearly polarized light lead to MFPADs that should preserve g - u inversion symmetry, unless, as explained in [26], $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ ionization channels contribute significantly in the same ion kinetic-energy region. With circularly polarized light, $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ channels are entangled, which can break up the rotational symmetry in the MFPADs whenever these channels contribute in the same energy region. As for linearly polarized light, the g - u inversion symmetry can also be broken when the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ channels contribute in the same energy region. At photon energies of 20 or 27 eV, there is no breakup of the g - u inversion symmetry since the $2p\sigma_u$ channel does not participate or is barely open and, therefore, has a very small contribution. At 20 eV, the MFPAD does not exhibit rotational symmetry because both $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ channels contribute significantly in the whole range of ion kinetic energies. However, at 27 eV, the KE spectrum above 1 eV is entirely dominated by AI from the $^1\Sigma_u^+$ doubly excited states, which preserves the rotational symmetry of the p -like MFPADs along the molecular axis.

At a photon energy of 32.5 eV, the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ ionization channels with both $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ symmetries overlap throughout the whole KE spectrum and, consequently, we expect breakups of both g - u inversion and molecular-axis rotational symmetries. As shown in Figs. 2(c) for H₂ and 3(c) for D₂, the comparison between calculated photoionization yields and MFPADs with experiment is good for H₂ and reasonable for D₂. Theoretical MFPADs are averaged over an energy interval of 0.5 eV in order to account for the experimental uncertainty in the fragment energies. It is noticeable from these figures that MFPADs do not in general have inversion

symmetry, except for very low kinetic energies. Additionally, MFPADs in H_2 and D_2 show different shapes, indicating the presence of isotopic effects also in electron angular distributions. Indeed, doubly excited states dissociate more slowly in D_2 than in H_2 and, consequently, the AI process (23) occurs at smaller internuclear distances in D_2 than in H_2 . Hence, in D_2 , the ionization yield to the $1s\sigma_g$ ($^1\Sigma_u^+$) channel appears at smaller kinetic energies (1–4 eV) than in H_2 [see Fig. 3(c)]. The calculated MFPADs show a rich structure that varies very rapidly with the ion kinetic energy. This variation is more pronounced in D_2 . The 0.5 eV average of the calculated MFPADs, performed for a meaningful comparison with the experiment, washes out part of this rapid variation, but significant differences can still be observed when comparing results obtained for different KE values. For H_2 , any energy interval chosen to evaluate the average MFPADs leads to a good agreement between theory and experiment. This is also the case for D_2 , except around 4.5 eV: any average value calculated by using an energy interval around this value leads to a less satisfactory agreement between theory and experiment than in all previous cases. These noticeable differences in the MFPADs between H_2 and D_2 at the photon energy 32.5 eV indicate differences in the dynamical factors appearing in Eq. (19), i.e., in the magnitudes and phases of the transition amplitudes $C_{\alpha\nu}^{\ell m \mu}$. Consequences in the circular dichroism are yet to be seen in the following.

Figures 4 and 5 show the CDAD [Eq. (3)] for H_2 and D_2 , respectively, for the three photon energies considered and for the same selected ion kinetic energies for which MFPADs are displayed in Figs. 2 and 3. As can be seen, the presence of circular dichroism is the normal rule and it can be observed at all polar emission angles θ_e in the YZ plane except for

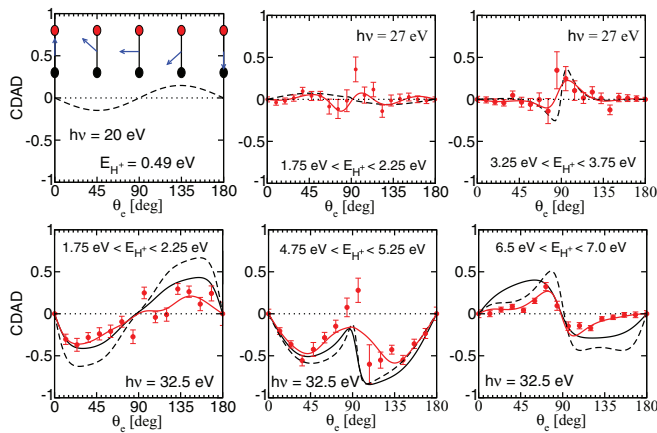


FIG. 4. (Color online) CDAD in H_2 for three photon energies: $\omega = 20$ eV for a fixed proton energy 0.49 eV, $\omega = 27$ eV for proton energies averaged within intervals centered at 2 and 3.5 eV, and $\omega = 32.5$ eV for proton energies averaged within energy intervals centered at 2, 5, and 6.75 eV to account for experimental resolution. Red circles, experimental results; red solid curves, fitting of the experimental results; black solid curves, theoretical results convoluted with the instrumental resolution; black dashed curves, theoretical results. The red balls in the insets denote H^+ , and the black ones, H ; the blue arrow indicates the electron emission direction with an angle θ_e in the YZ plane.

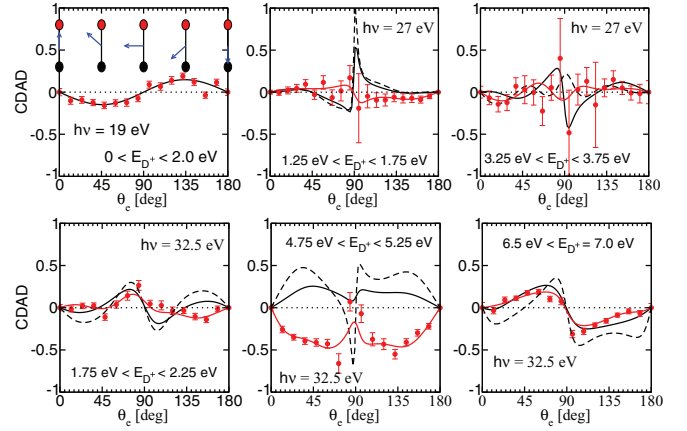


FIG. 5. (Color online) As Fig. 4 but with D_2 .

0° , 90° , and 180° for excitation energies of 20 and 27 eV where it vanishes according to the geometry selection rules indicated in the Introduction. Furthermore, CDADs for the photon energy 20 eV are perfectly antisymmetric with respect to 90° at any KE value, a situation which has already been found in other molecules like N_2 [18] and O_2 [22], when only a direct ionization process is involved. At a photon energy of 27 eV, the computed CDADs for H_2 and D_2 are antisymmetric at low ion kinetic energies, but they slightly lose this character at higher kinetic energies. At 27 eV, the CDADs of H_2 and D_2 have opposite phases for ion kinetic energies equal to or above 3 eV (compare the upper right panels in Figs. 4 and 5), which reflects again subtle differences in the imprint of the AI process (23) in the MFPADs of H_2 and D_2 . We note that the rapid variation of the CDAD about the 90° polar angle is due to a singularity: indeed in Eq. (3) both the numerator F_{11} and the denominator $2F_{00} + 0.5F_{20} + 3F_{22}$ are about zero at 27 eV, as shown by the MFPADs in Figs. 2(b) and 3(b), so the CDAD at $\theta_e = 90^\circ$ is undefined. Nevertheless, given the size of the experimental error bars at 27 eV and the fact that the CDAD data are close to zero, it is difficult to conclude whether these theoretical predictions are correct.

The most interesting case happens to occur for the photon energy 32.5 eV, where both autoionizing states of the Q_1 and Q_2 series, with dominant contributions of different symmetry, are populated. At low (0–3 eV) and high (6–7 eV) ion kinetic energies, the CDAD plots are nearly antisymmetric with respect to 90° but for intermediate (4–6 eV) KE values the CDAD does not display an antisymmetric character in general. At this photon energy, for kinetic energies between 4 and 6 eV, both DPI and AI processes involving simultaneously the $1s\sigma_g$ and the $2p\sigma_u$ channels leave their signature in the KE spectra and the MFPADs (see the overlapping region in Figs. 2 and 3). In practice, this means that many partial waves contribute to the shape of angular distributions, namely, $1s\sigma_g\sigma_u^{(\ell)}$ with $\ell = 1, 3, 5$, and 7; $2p\sigma_u\sigma_g^{(\ell)}$ with $\ell = 0, 2, 4$, and 6; $1s\sigma_g\pi_u^{(\ell)}$ with $\ell = 1, 3, 5$, and 7; and $2p\sigma_u\pi_g^{(\ell)}$ with $\ell = 2, 4, 6$, and 8. All these angular momenta enter with different amplitudes in Eq. (21) through the coupled angular momentum L_e to build up the coefficients $D_{L_e L N}^{\mu_0}$ in the Legendre expansion for the F_{LN} functions. For instance, the function F_{11} , which is responsible for the CDAD according to Eq. (3), contains the coupling of

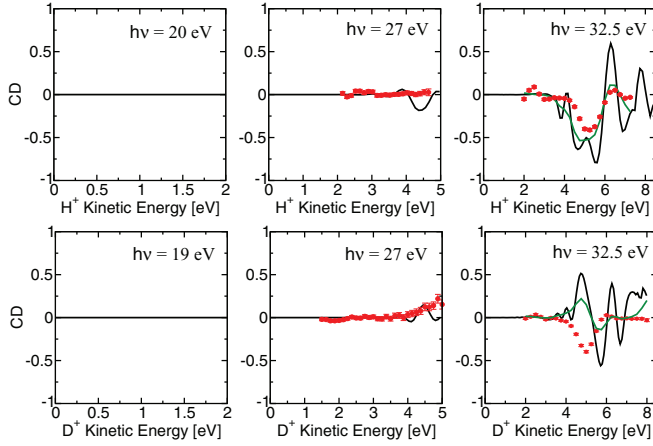


FIG. 6. (Color online) Net circular dichroism according to Eq. (4) associated with MFPADs for H_2 and D_2 against nuclear kinetic energy release, for the three photon energies $\omega = 20$ eV (19 eV for D_2), 27 eV, and 32.5 eV. Red dots, experimental results; black line, theoretical results; green line, theoretical results convoluted with the experimental energy and angular resolution.

16 angular momenta, with L_e running from 0 to 15. An analysis of the individual partial waves contributing in this region does not provide a simple explanation in terms of a few dominant effects. At 32.5 eV, the CDADs of Figs. 4 and 5 simply reflect the complex shapes of the MFPADs shown in Figs. 2 and 3. The most striking case corresponds again to ion kinetic energies around 5 eV, in which a discrepancy between theory and experiment shows up. Experimentally, CDADs for H_2 and D_2 are quite similar and they do not indicate the presence of drastic isotopic effects at this level. In contrast, our theoretical calculations show a change in phase in going from H_2 to D_2 and this effect occurs when the CDAD reaches its larger magnitude. The nice agreement between theory and experiment for H_2 at these intermediate proton kinetic energies makes this question even more puzzling.

Figure 6 shows the net circular dichroism resulting from integration over θ_e of the CDADs as shown in Eq. (4). Due to the prevalent antisymmetry in the CDADs for photon energies 20 and 27 eV, the net computed circular dichroism vanishes except for 27 eV and high ion kinetic energies where small oscillations can be seen in both H_2 and D_2 (note again that the corresponding oscillations are out of phase with respect to each other). In contrast, at 32.5 eV, strong oscillations appear in the CD as a function of the ion kinetic energy. The convoluted theory reproduces very well the oscillations observed in the experimental data for H_2 , thus indicating that a net CD exists and it can be measured in homonuclear diatomics [28]. For D_2 , the theory and experiment lead to a net CD of opposite sign in the 4–6 eV KE region. The existence of nonzero CD has been identified [28] as the signature of the autoionization of Q_1 and Q_2 doubly excited states into channels of different inversion symmetry ($g-u$) at different time delays.

A more detailed analysis can be performed at the level of the measured and computed F_{LN} functions that enter in the construction of the MFPADs following Eq. (2). For an overall presentation of the evolution of the F_{LN} functions against the proton KE, and although the content of the

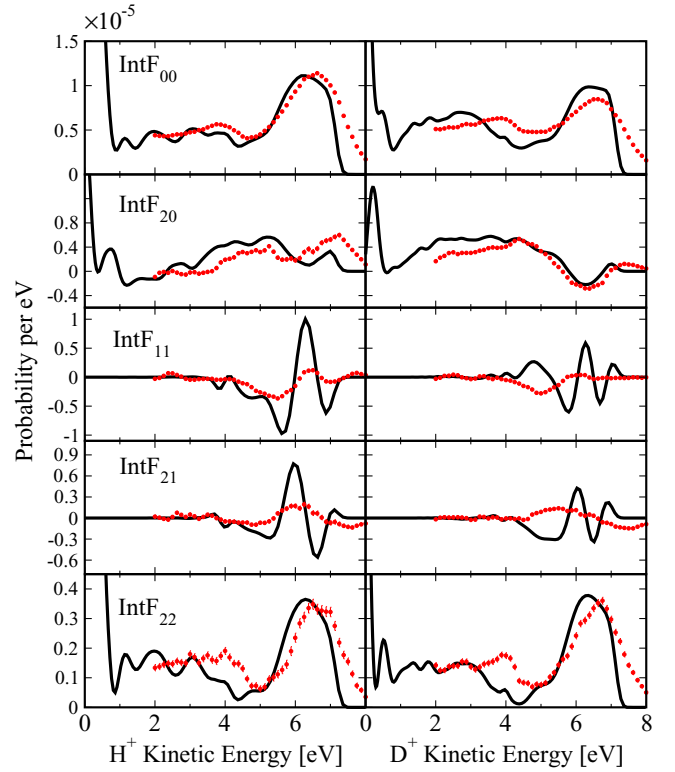


FIG. 7. (Color online) θ_e -integrated F_{LN} functions against the H^+ (D^+) kinetic energy (black curve) for H_2 (left) and D_2 (right) for a photon energy 32.5 eV. Theory, solid lines; experimental results, red dots. These integral functions are obtained with $\text{Int}F_{LN}(E_{H^+(D^+)}) = \int_0^\pi \sin \theta_e d\theta_e F_{LN}(E_{H^+(D^+)}, \theta_e)$. Experiment and theory are normalized on $\text{Int}F_{00}$ summed in the 2.5–6.5 eV KE range.

information is therefore reduced, we plot in Fig. 7 these F_{LN} functions integrated over the polar angle θ_e as a function of the ion kinetic energy for the photon energy 32.5 eV, for H_2 and D_2 . In particular we note that only even terms in the Legendre expansion of the F_{LN} functions according to Eq. (20) take part in the integrals of F_{00} , F_{20} , and F_{22} , whereas only odd terms take part in the integrals of the F_{21} and F_{11} functions. The functions F_{00} , F_{20} , and F_{22} appear in the denominator of the CDAD formula given in Eq. (3); these functions contribute to the total DPI yield in the YZ plane. The function F_{11} appearing in the numerator of Eq. (3) discriminates the angular distributions against the helicity of the incident circularly polarized radiation. The function F_{21} does not enter in the CDAD, but appears when using linearly polarized light in the YZ plane and the polarization vector has a polar angle different from 0° (parallel transitions $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$) or 90° (perpendicular transitions $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$). F_{21} also mixes contributions from the Σ_u^+ and Π_u components, as F_{11} does. However, it is worth noting that interferences among transition amplitudes build up differently in these two functions due to the phase factor $(-i)^{\delta_{L,1}\delta_{N,1}}$ present in Eq. (21). Theoretical F_{LN} functions for D_2 with N even are in satisfactory agreement with the experimental data and they do not show major differences with those of H_2 . In contrast, the comparison between theory and experiment for the F_{11} and F_{21} functions of D_2 is much poorer. For the latter two functions

of D_2 , oscillations in the theoretical and experimental results are in antiphase in the crucial region of ion kinetic energies 4–6 eV. In contrast, theory and experiment are in phase for these same two functions of H_2 .

In our theory, the only difference between H_2 and D_2 comes from the solution of the nuclear equation. This is reflected in the integration of electronic dipolar and QHP couplings over the internuclear distance since vibrational wave functions are different for H_2 and D_2 . Due to the change of nuclear mass, the number of bound states and the density of vibrational continuum states is larger in D_2 than in H_2 . This means in practice that, for the same photon energy, we are not probing the same vibronic states in H_2 and D_2 . We discard the role of nonadiabatic couplings on the Q_1 resonances, specifically in the dissociating region after crossing the ionic $1s\sigma_g$ threshold, as being the cause of this discrepancy. Nonadiabatic couplings are not included in our calculations, but nevertheless the comparison between theory and experiment is excellent for H_2 . Nonadiabatic couplings are the same for D_2 and for H_2 , so there is not a reasonable explanation of why such nonadiabatic effects should play a more important role in D_2 . Furthermore, deuterons are slower than protons, so that neglecting nonadiabatic couplings in D_2 should be a better approximation than in H_2 . Then we focus on the analysis of the vibrational functions calculated for H_2 and D_2 . They are calculated by solving the nuclear equation in a basis set of 240 B splines enclosed within a box of finite size $R_{\max} = 12$ a.u. As the vibrational spacing (density) in D_2 is significantly smaller (larger) than in H_2 , we have checked convergence of the D_2 results by enlarging the nuclear box, in steps from $R_{\max} = 9$ to 15 a.u., and also by progressively augmenting the number of B splines. We find out that our calculations are effectively converged with 240 B splines and a box size $R_{\max} = 12$ a.u. Therefore, this cannot be the origin of the discrepancy. Thus the reason for the discrepancy for D_2 at 32.5 eV still remains unknown to us.

VII. CONCLUSIONS

Determination of molecular-frame photoelectron angular distributions of molecules irradiated with polarized light are the subject of current *complete experiments*. In these experiments, measurements probe not only the magnitude of transition matrix elements but also their relative phases. Thus one of the most stringent tests for any theory dealing with the molecular continuum (electronic and nuclear) is to predict electron angular distributions in dissociative photoionization of fixed-in-space molecules in a wide range of energies and molecular orientations. The challenge is more difficult when circularly polarized light is used because the relative phases between molecular states of different symmetries are also probed. In this paper we have faced this challenge and we have systematically investigated, by using the most sophisticated experimental and theoretical tools available to date, molecular-frame photoelectron angular distributions that result from ionization of fixed-in-space H_2 and D_2 molecules with

circularly polarized light in a wide range of photon energies. The comparison between theory and experiment has been carried out at the level of ionization yields, MFPADs, and the circular dichroism resulting from the use of different helicities. The comparison has also been performed at the level of the F_{LN} functions entering in the Legendre expansion of the MFPADs, presented here in the form of their integral over the polar angle θ_e . In most cases, theoretical MFPADs, the CD of the angular distributions (CDAD), and net CD are in reasonably good agreement with the experimental results, providing evidence of the crucial role that autoionization and interferences between different ionization channels play in shaping angular distributions. Nevertheless, we have found that isotopic effects (H_2 versus D_2) in MFPADs cannot be fully understood in view of the remaining discrepancies between our theoretical and experimental results at a photon energy of 32.5 eV and ion kinetic energies of about 5 eV, where several photoionization and autoionization channels are open simultaneously. Sources for these discrepancies in D_2 are still unclear to us. We are aware of additional effects that eventually could be relevant in the CD involving homonuclear molecules, such as the role of different symmetries in H_2 and D_2 due to nuclear spin (fermion and boson, respectively) and the related rotational quantum numbers available in both ortho and para species in H_2 and D_2 as well as in the ionic molecular species after photoionization. These statistical effects, which strongly depend on temperature, may bring into the theory additional nuclear phase shifts that, since the molecular dichroism in homonuclear molecules relies on interferences among ionization channels of different inversion symmetry, may play a significant role yet to be explored. Neither temperature nor rotational effects were under such a detailed control in this experiment and then were not included consistently in the theory. More refined experimental measurements and theoretical calculations are thus necessary in order to clarify this puzzling issue.

ACKNOWLEDGMENTS

We are very grateful to L. Nahon and G. Garcia for fruitful cooperation, J. F. Gil for technical support, and the SOLEIL general staff for smoothly operating the facility. We gratefully acknowledge the contribution of S. Lupone and S. Damoy (ISMO). N.S. and D.D. acknowledge the support of the Agence Nationale de la Recherche under ATTOWAVE Contract No. ANR-09-BLAN-0031-01. We also thank Mare Nostrum BSC and CCC-UAM for allocation of computer time. The work was supported by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) Project No. FIS2010-151127 and ERA-Chemistry Project No. PIM2010EEC-00751, the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) Project No. FIS2013-42002-R, the XCHEM Advanced Grant No. GA-290853 of the European Research Council, the European Cooperation in Science and Technology (COST) XLIC Action No. CM1204, and the Vicerrectoría de Investigación at Universidad de Antioquia (CODI Project No. E01538 and Estrategia de Sostenibilidad 2013-2014).

- [1] J. C. Tully, R. S. Berry, and B. J. Dalton, *Phys. Rev.* **176**, 95 (1968).
- [2] D. Dill, *J. Chem. Phys.* **65**, 1130 (1976).

- [3] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463 (2003).

- [4] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, and D. Dowek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5987 (2000).
- [5] M. Lebech, C. J. Houver, and D. Dowek, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866 (2002).
- [6] E. Hecht, *Optics*, 4th ed. (Addison Wesley, Reading, MA, 2002).
- [7] G. García, L. Nahon, S. Daly, and I. Powis, *Nat. Commun.* **4**, 2132 (2013).
- [8] M. Pitzer, M. Kunitski, A. S. Johnson, T. Jahnke, H. Sann, F. Sturm, L. P. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Stohner *et al.*, *Science* **341**, 1096 (2013).
- [9] G. Schönhense, *Phys. Scripta* **T31**, 255 (1990).
- [10] B. Ritchie, *Phys. Rev. A* **12**, 567 (1975).
- [11] N. A. Cherepkov, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 344 (1982).
- [12] R. L. Dubs, S. N. Dixit, and V. McKoy, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1249 (1985).
- [13] N. A. Cherepkov and V. V. Kuznetsov, *Z. Phys. D* **7**, 271 (1987).
- [14] C. Westphal, J. Bansmann, M. Getzlaff, and G. Schönhense, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 151 (1989).
- [15] C. Westphal, A. P. Kaduwela, C. S. Fadley, and M. A. VanHove, *Phys. Rev. B* **50**, 6203 (1994).
- [16] K. L. Reid, D. J. Leahy, and R. N. Zare, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3527 (1992).
- [17] S. Motoki, J. Adachi, K. Ito, K. Ishii, K. Soejima, A. Yagishita, S. K. Semenov, and N. A. Cherepkov, *J. Phys. B* **35**, 3801 (2002).
- [18] T. Jahnke, T. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 073002 (2002).
- [19] O. Geßner, Y. Hikosaka, B. Zimmermann, A. Hempelmann, R. R. Lucchese, J. H. D. Eland, P.-M. Guyon, and U. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 193002 (2002).
- [20] M. Lebech, J. C. Houver, A. Lafosse, C. Alcaraz, L. Nahon, R. R. Lucchese, and D. Dowek, *J. Chem. Phys.* **118**, 9653 (2003).
- [21] M. Lebech, J. C. Houver, D. Dowek, and R. R. Lucchese, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 073001 (2006).
- [22] D. Dowek, M. Lebech, J. Houver, and R. Lucchese, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 211 (2004).
- [23] D. Dowek, J. Fernández, M. Lebech, J. C. Houver, and F. Martín, *J. Phys.: Conf. Series* **88**, 012009 (2007).
- [24] D. Dowek, M. Lebech, J. C. Houver, and R. R. Lucchese, *Mol. Phys.* **105**, 1757 (2007).
- [25] W. B. Li, R. Montuoro, J. C. Houver, L. Journal, A. Haouas, M. Simon, R. R. Lucchese, and D. Dowek, *Phys. Rev. A* **75**, 052718 (2007).
- [26] F. Martín, J. Fernández, T. Havermeier, L. Foucar, K. K. Th. Weber, M. Schöffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch *et al.*, *Science* **315**, 629 (2007).
- [27] J. Fernández and F. Martín, *New J. Phys.* **11**, 043020 (2009).
- [28] D. Dowek, J. F. Pérez-Torres, Y. J. Picard, P. Billaud, C. Elkharrat, J. C. Houver, J. L. Sanz-Vicario, and F. Martín, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233003 (2010).
- [29] J. F. Pérez-Torres, F. Morales, J. L. Sanz-Vicario, and F. Martín, *Phys. Rev. A* **80**, 011402 (2009).
- [30] A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, A. V. Golovin, M. Lebech, D. Dowek, P. Lin, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **117**, 8368 (2002).
- [31] R. R. Lucchese, A. Lafosse, J. C. Brenot, P. M. Guyon, J. C. Houver, M. Lebech, G. Raşeev, and D. Dowek, *Phys. Rev. A* **65**, 020702 (2002).
- [32] P. Billaud, M. Géléoc, Y. J. Picard, K. Veyrinas, J. F. Hergott, S. M. Poullain, P. Breger, T. Ruchon, M. Roullia, F. Delmotte *et al.*, *J. Phys. B* **45**, 194013 (2012).
- [33] R. R. Lucchese, K. Takatsuka, and V. McKoy, *Phys. Rep* **131**, 147 (1986).
- [34] R. E. Stratmann and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **102**, 8493 (1995).
- [35] R. E. Stratmann, R. W. Zures, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **104**, 8989 (1996).
- [36] M. Yamazaki, J.-I. Adachi, Y. Kimura, M. Stener, P. Decleva, and A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* **133**, 164301 (2010).
- [37] C. Bomme, R. Guillemin, T. Marin, L. Journal, T. Marchenko, N. Trcera, R. K. Kushawaha, M. N. Piancastelli, M. Simon, M. Stener *et al.*, *J. Phys. B* **45**, 194005 (2012).
- [38] F. Martín, *J. Phys. B* **32**, R197 (1999).
- [39] J. Fernández, F. L. Yip, T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, and F. Martín, *Phys. Rev. A* **79**, 043409 (2009).
- [40] J. L. Sanz-Vicario, H. Bachau, and F. Martín, *Phys. Rev. A* **73**, 033410 (2006).
- [41] R. Zare, *J. Chem. Phys.* **47**, 204 (1967).
- [42] H. Bachau, E. Cormier, P. Decleva, J. E. Hansen, and F. Martín, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1601 (2001).
- [43] I. Sánchez and F. Martín, *J. Chem. Phys.* **106**, 7720 (1997).
- [44] D. Dowek, Y. Picard, P. Billaud, C. Elkharrat, and J. Houver, *Chin. J. Chem. Phys.* **22**, 178 (2009).
- [45] M. Richard-Viard and M. Vervloet, *Chem. Phys.* **209**, 159 (1996).
- [46] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, L. Spielberger, O. Jagutzki, J. C. Houver, and D. Dowek, *J. Phys. B* **36**, 4683 (2003).

Molecular frame photoemission in dissociative ionization of H₂ and D₂ induced by high harmonic generation femtosecond XUV pulses

P Billaud^{1,4}, M Géléoc², Y J Picard¹, K Veyrinas¹, J F Hergott²,
S Marggi Poullain¹, P Breger², T Ruchon², M Roulliay¹, F Delmotte³,
F Lepetit², A Huetz¹, B Carré² and D Dowek^{1,4}

¹ Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (UMR 8214 Univ. Paris-Sud et CNRS), Bat. 350, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay Cedex, France

² Service des Photons Atomes et Molécules, CEA IRAMIS Saclay, Bat. 522, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

³ Laboratoire Charles Fabry, Institut d'Optique, CNRS, Université Paris-Sud, 2 avenue Augustin Fresnel, F-91127 Palaiseau cedex, France

E-mail: pierre.billaud@u-psud.fr and danielle.dowek@u-psud.fr

Received 29 May 2012, in final form 26 July 2012

Published 24 September 2012

Online at stacks.iop.org/JPhysB/45/194013

Abstract

We report the first results of molecular frame photoelectron emission for dissociative photoionization (DPI) of H₂ and D₂ molecules induced by a spectrally filtered single high harmonic of a few femtosecond duration, using coincident electron–ion velocity vector correlation techniques. For the studied photon energies around 32 eV, where the resonant excitation of the Q_1 and Q_2 doubly excited states occurs, autoionization and nuclear dynamics are coupled on a few femtosecond timescale, giving rise to quantum interferences. Molecular frame photoelectron angular distributions (MFPADs), traced as a function of the kinetic energy release of the atomic fragments, provide the most sensitive observables for such complex dynamics. These results compare well with recent spectrally resolved experiments using synchrotron radiation which are also reported. As a novel XUV light source running at multi-kHz repetition rate and synchronized with laser pulses, high-order harmonic generation (HHG) opens new possibilities for extending these investigations to time-resolved studies at the femtosecond scale.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Probing ultrafast electronic and nuclear dynamics in excited neutral or ionic molecules in the gas phase is at the core of a vast field which now extends from femto- to atto-science. The ultimate goal is to combine understanding and control of such dynamics to produce a snapshot mapping of the electronic

density or wavefunction *at the molecular scale* with femto to attosecond temporal resolution.

Alternative experimental approaches, taking advantage of remarkable advances in ultrashort light sources and imaging techniques, have been explored in the last few years. In the first approach, the probe is provided by the interaction of the molecule with a strong laser field at the optical cycle timescale. It includes tunnel ionization which reveals the molecular orbital ‘shape’ and symmetry (Jaron-Becker *et al* 2003, Alnaser *et al* 2005, Pavicic *et al* 2007), and electronic

⁴ Authors to whom any correspondence should be addressed.

wavepacket recollision in a ‘self-probing’ scheme, leading to either high-energy electrons in above-threshold ionization and electron diffraction (Meckel *et al* 2008, Cornaggia 2010, Boguslavskiy *et al* 2012), or attosecond emission and high harmonic generation (HHG) in the extreme-UV range (XUV) (Itatani *et al* 2004, Li *et al* 2008, Wörner *et al* 2010, Haessler *et al* 2010, Mairesse *et al* 2010, Torres *et al* 2010). In the HHG process, spectral amplitude and phase of the emitted light gives access to the molecular dipole which couples the bound valence wavefunction to a large set of continuum states, providing a basis for the time-resolved tomographic reconstruction of molecular orbitals (Itatani *et al* 2004, Torres and Marangos 2007, Haessler *et al* 2010, Vozzi *et al* 2011, Le *et al* 2009). The self-probing scheme is especially adapted for studying electronic/nuclear dynamics which is triggered by the strong field itself, therefore, acting simultaneously as pump and probe, e.g., in multi-orbital coherent evolution after tunnel ionization (Mairesse *et al* 2010, McFarland *et al* 2008, Smirnova *et al* 2009, Diveki *et al* 2012). Accordingly, it intrinsically puts limit to the possibility of exploring field-free dynamics. In the second ‘external probing’ approach, the excitation and probe of a target molecule are provided by a combination of ultrashort XUV-laser pulses with a controlled delay at the as timescale. Several studies have investigated electronic/nuclear dynamics after photoionization (PI) by high harmonic pulses using laser pulses as a coherent probe or a control field, e.g., in H_2 and D_2 (Gagnon *et al* 2008, Sansone *et al* 2010, Kelkensberg *et al* 2009, 2011), O_2 (Siu *et al* 2011), or Br_2 (Li *et al* 2010). At even higher intensity and shorter wavelength in the XUV range, coherent dynamics is also investigated in the same type of pump/probe studies using free electron lasers (FELs) (Johnsson *et al* 2009, Rudenko *et al* 2010, Cryan *et al* 2012).

To understand the dynamics at the deepest level in both approaches, it is of particular relevance to follow the electronic motion *in the molecular frame*. To that purpose, the use of impulsive alignment of the molecular target plays a key role in a number of laser-based experiments. When photoionization is involved, the molecular frame photoelectron angular distribution (MFPAD) is one of the most ‘complete’ electronic observables which describe photoemission in the presence of nuclear motion (see Reid 2012 for a recent review). MFPADs sensitively depend on the detailed symmetry of the initial bound state and the final ionic state, of the quantum interferences between ionization channels, as on the phase and polarization properties of light. It is therefore highly relevant as a ‘probe’ observable of ultrafast coherent dynamics in molecules, where multiple pulse excitation and attosecond phase control allow for extensively varying state symmetries and channel interferences. The advantage of molecular alignment for the determination of MFPADs has been demonstrated, e.g., in a strong field ionization of polyatomic molecules such as OCS (Holmegaard *et al* 2010), time-resolved imaging of electron dynamics during the non-adiabatic photodissociation of CS_2 (Bisgaard *et al* 2009), and most recently for the photoionization of N_2 , O_2 and CO induced by ultrashort XUV–HHG sources (Rouzée *et al* 2012).

On the other hand, it is well established that dissociative photoionization (DPI) allows one to determine MFPADs by

means of electron–ion coincidence momentum spectroscopy, in the axial recoil approximation, primarily for high (MHz) repetition rate light sources such as synchrotron radiation (SR) (e.g., Landers *et al* 2001, Lafosse *et al* 2002, Yagishita *et al* 2005, Liu *et al* 2008, Reid 2012 and references therein). Although the typical rate for femtosecond lasers (of mJ energy) and HHG XUV sources in the kHz range is more challenging for coincident experiments, time-resolved MFPADs have been obtained using electron–ion vector correlations for DPI of small polyatomic molecules such as NO_2 induced by the first harmonics of femtosecond IR lasers (Davies *et al* 2000, Vredenburg *et al* 2008). Moreover, in experiments coupling a kHz HHG light source and a COLTRIMS spectrometer, time-resolved electron–ion kinetic energy correlations characterizing, e.g., autoionization of O_2 (Sandhu *et al* 2008, Cao *et al* 2011), and angular dependence of single-photon ionization of N_2 and CO_2 into resolved ionic states (Thomann *et al* 2008) have been reported.

In this paper, we demonstrate the measurement of MFPADs in the dissociative ionization of H_2 and D_2 , after resonant excitation of doubly excited states (DES) belonging to the Q_1 and Q_2 series, by femtosecond XUV pulses at 31.9 eV produced from HHG, using the electron–ion coincidence vector correlation (VC) method (Lafosse *et al* 2000) and taking advantage of a complete analytical description of the MFPADs (Lucchese *et al* 2002, Doweck and Lucchese 2012). We validate the MFPADs measured using the HHG pulses, by comparing them with those measured at the SOLEIL synchrotron, in the same spectral region. This work was first motivated by a recent theoretical description of single-photon DPI in H_2 and D_2 as a function of the XUV pulse duration between 1 and 10 fs. These calculations predict significant effects of the pulse duration on the kinetic energy release (KER) of the atomic fragments (Sanz-Vicario *et al* 2006), as well as an evolution of the MFPADs as a function of the KER at the femtosecond scale (Pérez-Torres *et al* 2009). In a single-photon process, these effects relate to the overall spectral width of the electronic/nuclear wavepacket which is excited in the Q_1 and Q_2 regions and evolves accordingly in the autoionization/dissociation channels (González-Castrillo *et al* 2011). In this relatively simple case, it was interesting to parallel the HHG-based experiment performed with ‘broadband’ XUV pulses at 1 kHz ‘low’ repetition rate and limited statistics in VC, with the SR-based study serving as a reference. Second, our study on steady-state H_2 and D_2 has clear objective to prepare dynamical studies using dissociative (or non dissociative) PI as a probe, where time-resolved MFPAD could give detailed and reliable information on the electronic wavepacket evolving in the nuclear field. Photoelectron angular distributions in XUV + IR two-colour PI of atoms, investigated previously using a related experimental setup, have shown to be a sensitive probe of interferences between ionization pathways involving different numbers of photons (Guyétand *et al* 2008a and 2008b).

As the simplest molecule, hydrogen is often considered as a prototype system in molecular physics. Despite its structural simplicity, the detailed understanding of its dynamics launched by interaction with light is still challenging, both

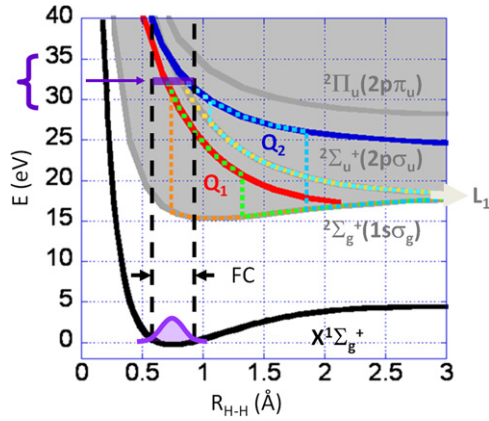


Figure 1. Selected potential energy curves of the H_2 and H_2^+ systems involved in DPI induced at $31.6 \text{ eV} \leq h\nu \leq 32.7 \text{ eV}$ (see text), with the shaded area representing the ionization continuum above the $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$ ground state and the vertical dashed lines the Franck–Condon region from the $H_2(X^1\Sigma_g^+ v=0)$ ground state. $Q_1(^1\Sigma_u^+)$ (red line) and $Q_2(^1\Pi_u)$ (blue line) are the lowest DES of the Q_1 and Q_2 series converging to the first $H_2^+(^2\Sigma_u^+)$ and second $H_2^+(^2\Pi_u)$ excited states (grey line), respectively. Five semi-classical pathways for DPI are featured in dotted line: direct ionization (DI) into the $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$ ground state (orange), DI into the $H_2^+(^2\Sigma_u^+)$ state (yellow), autoionization (AI) of the $Q_1(^1\Sigma_u^+)$ state into the $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$ ground state (green), AI of the $Q_2(^1\Pi_u)$ state into the $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$ (light-blue) and $H_2^+(^2\Sigma_u^+)$ (turquoise) states, respectively.

experimentally and theoretically. This is particularly the case after resonant XUV excitation of the Q_1 and Q_2 series of repulsive DES embedded in the continuum of the $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$ and $H_2^+(^2\Sigma_u^+)$ ionic states, respectively. Among different possible reactions in these open channels, DPI: $H_2 + h\nu \rightarrow H^+ + H(1s) + e^-$, is especially interesting since electronic autoionization (AI) and nuclear dissociation dynamics are coupled, both occurring within a few femtoseconds (Sanz-Vicario *et al* 2006, Sansone *et al* 2010).

Following a vertical excitation in the Franck–Condon region (FC) of the H_2 ground state ($X^1\Sigma_g^+$) induced by one photon absorption in the 28–35 eV range, DPI involves several pathways describing the evolution of the H_2^* system as a function of the internuclear distance R . It can be represented semi-classically using potential energy curves, as shown in figure 1: direct ionization (DI) into the dissociative continuum of the molecular ion ground state $H_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, DI into the first excited molecular ionic state $H_2^+(^2\Sigma_u^+)$, AI into the $H_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ionic ground state via the first DES $Q_1(^1\Sigma_u^+)$, which is mostly contributing to AI for the Q_1 series, and AI via the second DES $Q_2(^1\Pi_u)$, which is mostly contributing for the Q_2 series, into both the $H_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ground state and the $H_2^+(^2\Sigma_u^+)$ ionic state. All these pathways lead to the only populated first dissociation limit $H^+ + H(1s) + e^-$, (see L_1 label in figure 1.) and were recognized in pioneering studies (Ito *et al* 1996, Latimer *et al* 1995). When they are kinematically indistinguishable, producing a photoelectron and a photoion fragment of comparable energies, it has been shown that quantum mechanical interferences occur, which involve both resonant and non-resonant ionization (Sanchez and Martin 1997a, 1999a) as well as autoionization into ionic

states of different u - g symmetry, taking place at different internuclear distances (Martín *et al* 2007).

Complete experiments, relying on coincident electron–ion momentum spectroscopy, have been performed in order to characterize the outcome of such DPI reactions (Lafosse *et al* 2003, Martín *et al* 2007). They provide for each (H^+, e^-) DPI event, the $(\mathbf{V}_{H^+}, \mathbf{V}_e)$ velocity VC. Within the axial recoil approximation, they enable one to record molecular-frame (MF) photoemission as a function of the KER transferred to the $H^+ + H$ dissociating pair, or the photoelectron energy which is complementary for a given photon excitation energy and dissociation limit. Using linearly polarized SR, the MFPADs revealed symmetry breaking in terms of backward–forward (BW–FW) emission asymmetries, resulting from quantum interferences involving different reactions pathways (Lafosse *et al* 2003, Martín *et al* 2007, Fernández and Martín 2009). Quantum interferences also govern the occurrence of strong oscillations of the β_e asymmetry parameter characterizing the photoelectron angular distribution relative to the polarization axis as a function of the photoelectron energy, predicted theoretically (Fernández and Martín 2009), and recently demonstrated in the measurements of DPI of H_2 and D_2 (Reddish *et al* 2012). Inducing DPI by a circularly polarized SR also revealed remarkable properties of the molecular frame circular dichroism in photoionization of H_2 (Dowek *et al* 2010), a fingerprint of the invoked quantum interferences. A detailed comparison of the circular dichroism measured as a function of the KER with state of the art calculations using the time-dependent Schrödinger equation supports the existence of two autoionization regimes in the femtosecond range (Dowek *et al* 2010), consistent with previous evaluations of the AI lifetimes of the Q_1 and Q_2 DES (Sanchez and Martin 1997b, 1999b).

The paper is organized as follows. In section 2, we describe the experimental setup which has been used to perform the experiments at the Saclay Laser-Matter Interaction Center (SLIC, CEA-Saclay) and at the SOLEIL synchrotron, including the VC electron–ion momentum spectrometer. In the description of light sources, more emphasis is put on the XUV HHG beam line, which was combined here for the first time with the VC spectrometer. In section 3, we report the experimental results characterizing the DPI channels populated by the interaction of XUV femtosecond pulses with H_2 and D_2 targets in terms of the electron–ion kinetic energy correlation diagrams (KECDs). The KECD is the first 2D observable which demonstrates that the acquisition of (H^+, e^-) coincident events is achieved and that the $(\mathbf{V}_{H^+}, \mathbf{V}_e)$ correlation is properly determined. In section 4, these results are compared with reference measurements performed at SOLEIL at six photon excitation energies in the 31.6–32.7 eV range: namely we compare the 1D ion yield spectra displaying the ion yield as a function of the ion fragment kinetic energy, as well as the 1D β_{H^+/D^+} ion asymmetry parameter dependence as a function of the ion kinetic energy. Section 5 is dedicated to the discussion of the MFPADs, relying on the determination of four $F_{LN}(\theta_e)$ 1D functions and their expansion in Legendre polynomials, where θ_e is the polar emission angle of the photoelectron in the MF frame, according to the general

analytical expression of the MFPAD developed previously (Lucchese *et al* 2002). This method is shown to be very helpful to achieve the feasibility of doubly differential measurements relying on electron–ion coincidence momentum spectroscopy, when using a light source of a few kHz repetition rate. Here again, comparing the MFPADs induced by the H21 harmonic femtosecond pulse with reference data measured at SOLEIL provides a support for the data achieved.

2. Experimental setup

In the experiment, an XUV beam of photon energy around 32 eV is crossed with an H₂/D₂ supersonic beam in the source volume of an electron/ion momentum imaging spectrometer, producing dissociative photoionization through resonant excitation in the Q_1 and Q_2 DES region. In the first part, DPI is produced by femtosecond XUV pulses from laser-driven high harmonic generation; experiment was installed by the PLFA laser at CEA-SLIC facility. In the second part, DPI is produced by the SR on the XUV DESIRS beamline at SOLEIL (Nahon *et al* 2012). We describe the VC setup and method common to the two parts, and then focus on the HHG source.

2.1. Electron–ion vector correlation

The electron–ion velocity spectrometer used in this work, described in detail previously (Lafosse *et al* 2000, Lebech *et al* 2002), is schematized in figure 2. The interaction region, at the crossing of the supersonic jet of randomly oriented hydrogen or deuterium molecules and the light beam, is located at the centre of the spectrometer. Positive ions and electrons are extracted in opposite directions from the interaction region by a dc uniform electric field of few tens of V cm^{−1} and guided to two time and position sensitive delay-line anode detectors (PSDs) (RoentDek xxxx) through an intermediate region where two focusing electrostatic lens sets (Λ_i and Λ_e) are applied. The extraction field was chosen such that the spectrometer ensures a 4π steradian collection of ion fragments and electrons for the E_e -KER region of interest. Here, typically an extraction field of $E_{\text{extr}} = 100$ V cm^{−1} or 150 V cm^{−1} was used, ensuring both a 4π collection of the ions (H⁺ or D⁺) and a 4π collection of the electrons (e^-) for $E_e < 9$ eV and $E_e < 14$ eV kinetic energy, respectively. The time signals from the ends of the delay lines are encoded as stop signals in an eight-channel time-to-digital converter (TDC) (DTPI xxxx) with an encoding step of 250 ps, where four channels are dedicated to the positive ion detector delay lines and four to the electron detector delay lines. The TDC outgoing signals provide the ion position and time of flight (TOF) for the ion fragment and the electron position, while the use of a time-to-amplitude converter (TAC) is preferred to measure the TOF of the electron with an optimal resolution. The (V_x , V_y and V_z) velocity components are derived from the position coordinates and TOF for each particle of the (H⁺, e^-) coincident event leading to the (\mathbf{V}_{H^+} , \mathbf{V}_e) VC.

Only the timing of the event acquisition differs depending on whether the 1 kHz XUV light source or the MHz SR is used. In the HHG induced ionization, we use a logical signal

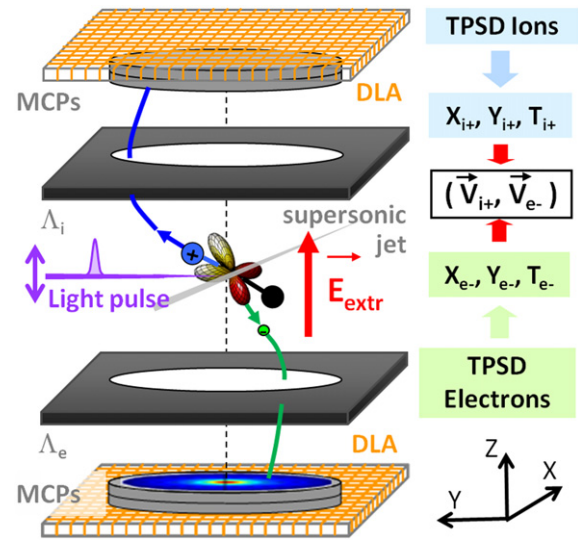


Figure 2. Scheme of the electron–ion 3D velocity spectrometer. Electrons and ions are extracted from the interaction region, at the crossing of the supersonic beam of randomly oriented molecules and the pulsed XUV light beam, by a dc uniform electric field and guided to their respective delay-line anode (DLA) position sensitive detector (PSD) using electrostatic lenses Λ_e and Λ_i which focus electron and ion trajectories outside the extraction region. The extraction field ($E_{\text{extr}} = 100$ or 150 V cm^{−1} here) ensures a 4π steradian solid angle collection of the ions and the electrons of interest. For each particle, the measured time of flight (T) and impact position (x, y) on the PSD allows us to measure the 3D velocity vector, leading to the (\mathbf{V}_{H^+} , \mathbf{V}_e) vector correlation for each (H⁺, e^-) coincident event. Within the axial recoil approximation, one accesses to molecular frame photoelectron angular distribution (MFPAD), as sketched here for an example of perpendicular transition.

synchronous with the 1 kHz laser pulse as the common start for the eight channels of the TDC and the TAC. The stop of the TAC consists of the signal detected on the front micro-channel plate (MCP) of the electron detector. At SOLEIL, it is more efficient to use the signal detected on the front MCP of the electron detector as a common start for the CTN-TDC and the TAC, the logical signal synchronous with the SOLEIL light pulse serving as the stop for the TAC.

Performing coincidence measurements requires the occurrence of a maximum of one event per pulse, which imposes that on average the count rate per pulse must be on the order of a few per cent (Stert *et al* 1999, Davies *et al* 2000, Vredenburg *et al* 2008). When an SR light source is used, the few MHz typical repetition rate enables us to perform coincidence measurements with a $\sim 10^{-3}$ rate of events per pulse, producing adequate acquisition statistics in a limited time. Under the present conditions, of a laser-based source with a repetition rate of 1 kHz, we determined that an acquisition rate of the order of few tens coinc s^{−1} (or 0.1 event/pulse) ensures a true-coincidence acquisition mode. Therefore the data reported in this paper are of very different statistical quality: an experiment of DPI of H₂ or D₂ induced by H21 femtosecond pulses kept in stable conditions during few hours corresponds typically to about 200 000 coincident events recorded, among which less than 10 000 pertain to the DPI channels (H⁺, e^-) or (D⁺, e^-).

The VC spectrometer was mounted onto the CIEL ultrahigh-vacuum (UHV) chamber (Guyétand *et al* 2008a), working at a standing pressure of 10^{-9} mbar for the experiments using the PLFA HHG source at SLIC, or installed in the SAPHIRS set-up (Richard-Viard *et al* 1996) for those using the SR on the DESIRS beamline at SOLEIL. The continuous molecular supersonic expansion (backing pressure about 1.5 bars) produced through a $70\ \mu\text{m}$ continuous nozzle was shaped by two skimmers ($\phi_1 = 200\ \mu\text{m}$, $\phi_2 = 300\ \mu\text{m}$) in CIEL and one skimmer ($\phi = 1\ \text{mm}$) in SAPHIRS, corresponding to a beam diameter at the interaction centre on the order of 1 mm and 2–3 mm, respectively. The ratio achieved between the supersonic and thermalized components of the molecular beam in these measurements was typically of $\rho \approx 2$ to 3 for H_2 and $\rho \approx 4$ for D_2 . The dimensions of the light beam at the focus point were typically of the order of $200\ \mu\text{m}$ in the horizontal direction (x) and $100\ \mu\text{m}$ in the vertical direction (z) at SOLEIL; the focal spot diameter is $\sim 250\ \mu\text{m}$ at SLIC (see below). The main instrumental widths contributing to the resolution in the determination of the velocity components, and subsequently energies and angles of the emitted charged particles, are the δy length of the interaction region along the light beam axis, and the δt jitter of the electron TOF estimated here of the order of $\delta t \approx 170\ \text{ps}$, affecting V_{ye} , V_{yi} and V_{ze} , respectively.

For the measurements discussed in this paper, the SOLEIL SR facility, delivering 40 ps (FWHM) light pulses, was operated in the single-bunch mode which corresponds to a 0.85 MHz repetition rate. In this mode, one estimates the number of photons to be in the range of 10^{+5} – 10^{+6} photons per pulse, giving around 10^{+11} – 10^{+12} photons per second for the 1000 resolving power used here. With the goal to perform benchmarking reference experiments for the coincidence measurements using the H21 harmonic, the DESIRS undulator based high-resolution beamline was run below the optimal resolution: using a $400\ \text{grooves mm}^{-1}$ grating and entrance and exit slits of $100\ \mu\text{m}$, resulted into a 30 meV spectral resolution (FWHM). The light beam was linearly polarized (**P**) parallel to the VC spectrometer axis z as in the experiments performed with the femtosecond XUV source described in section 2.2.

2.2. Femtosecond XUV source

The femtosecond XUV source is schematized in figure 3. The PLFA laser chain is based on chirped pulse amplification (CPA) of a titanium–sapphire (Ti:Sa) oscillator in a three-stage amplifier at 1 kHz repetition rate. It delivers pulses centred at $\lambda_{\text{NIR}} \approx 806\ \text{nm}$ with a full width at half-maximum (FWHM) of 25 nm, i.e., a pulse duration of $\sim 45\ \text{fs}$, and a beam quality factor $M^2_{\text{PLFA}} \sim 1.5$. Laser pulses of effective 6–7 mJ energy were focused with a lens of 3 m focal length (f -number ~ 100) into a 4 cm long cell, containing argon (Ar) gas at 1–4 mbar pressure. For NIR focal spot of diameter $\sim 250\ \mu\text{m}$, the intensity driving HHG was close to $\sim 10^{+14}\ \text{W cm}^{-2}$, i.e., the saturation intensity in Ar. The generating NIR beam was then removed, first, using a silica plate (not shown in figure 3 for clarity), working at $\approx 11^\circ$ grazing incidence angle and reflecting $R_{\text{Plate}} \sim 50\%$ of XUV harmonics, and second

together with low harmonics (order ≤ 11), using a 200 nm thick aluminium (Al) filter transmitting $T_{\text{Filter}} \sim 10\%$ of high XUV harmonics. H21 selection was ensured by a set of $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$ plane and spherical multilayer mirrors working near normal incidence at 4° , especially designed to achieve high reflectivity $R_{\text{H21}} \approx 30\%$ for H21 and to reject the lower and higher order harmonics ($< 2\%$ for two mirrors), as shown in figure 3(b); the multilayer mirrors have been deposited at the CEMOX platform for x-ray optics (CEMOX xxxx).

The XUV light pulses from HHG have been characterized spectrally, first in the course of the experiment using the electron spectrometer, and second after the experiment (HHG in the same conditions) using an XUV light spectrometer. Both measurements are compatible and determine a central photon energy $E_{\text{H21}} = 31.9 \pm 0.3\ \text{eV}$ (note that it is slightly lower than the expected value 32.27 eV for H21, which may be due to HHG in the ‘red wing’ of slightly chirped IR pulses, Altucci *et al* 1998, Tcherbakoff *et al* 2003), and a spectral width of $0.35 \pm 0.05\ \text{eV}$ FWHM. In the generating conditions, the XUV pulse duration is estimated to be in the 15–25 fs FWHM range (Mairesse *et al* 2005, Sola *et al* 2006); it is larger than the Fourier limit ($\sim 7\ \text{fs}$) because of the harmonic chirp introduced by the intensity-dependent phase of the harmonic emission (Salières *et al* 1999). Note that, in order to prepare pump/probe studies with XUV pulses of adjustable duration, the XUV pulse duration has been tentatively varied using the polarization gating technique (Tcherbakoff *et al* 2003, Sola *et al* 2006). However, in this work we only monitored the variation of H21 spectral profile between the with/without gate configurations, i.e., a variation of the spectral width by $\sim 200\ \text{meV}$; this is not sufficient to characterize the pulse duration. Actually, under our experimental conditions, the intensity temporal gradient was lower in the gate than without, leading to a reduced harmonic chirp; temporal confinement and reduced chirp in the gate partially compensate and result in the limited variation of the spectral profile which is measured. Finally, under our experimental conditions of limited statistics, we found that the DPI measurements did not significantly vary between the with/without gate configurations.

The number of photons was estimated to a few 10^{+8} photons per pulse, thus giving around 10^{+11} photons per second. The XUV beam was focused in the interaction chamber by means of two multilayer mirrors (plane and spherical with 50 cm focal length at \sim normal incidence) for spectral selection and focusing of H21. This leads to an XUV focal spot of diameter $\sim 250\ \mu\text{m}$, corresponding to the size of the harmonic source after imaging by the XUV optics, and confocal parameter in the millimetre range.

3. Electron–ion kinetic energy correlations in DPI of H_2 and D_2 induced by H21 femtosecond pulses

The measurements of DPI of H_2 or D_2 induced by H21 femtosecond pulses could be performed in stable conditions for few hours: in the first series reported, they correspond typically to an acquisition of about 200 000 coincident events. Examination of the ion TOF spectra, not presented

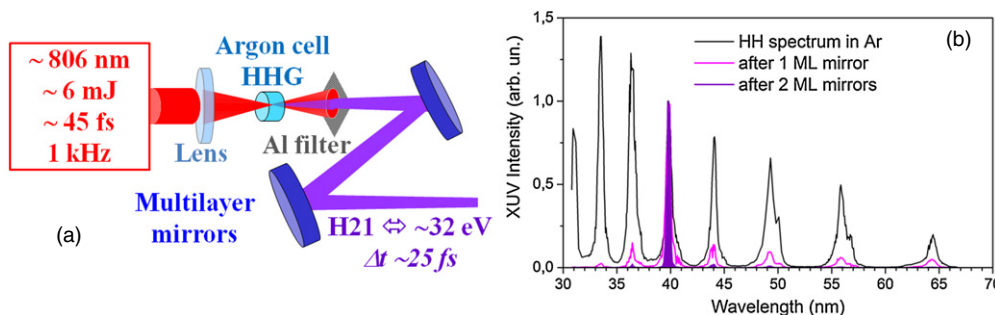


Figure 3. (a) Scheme of high-order harmonic generation (HHG) source delivering selected 21st harmonic (H21) femtosecond pulses at 1 kHz repetition rate. The PLFA laser pulses (central wavelength ~ 806 nm, energy per pulse ~ 6 – 7 mJ, pulses duration ~ 45 fs) are focused by a 3 m focal length lens into a HHG 4 cm long cell filled with 1 to 4 mbar of Ar. Infra-Red generation beam and low harmonics (until 11th) are filtered by an aluminium (Al) filter of 200 nm thickness (see text). H21 is selected from HHG spectrum by a set of two dielectric mirrors. The duration of the pulses around 32 eV (38 nm) is estimated to be 20 ± 5 fs. (b) Illustration of the spectral selectivity of the multilayers mirrors: HHG wavelength spectra measured without mirror (black full line), measured with one mirror (pink full line) and deduced for two mirrors (violet full line). The three H21 peak signals are equalized to illustrate rejection of other harmonics.

here, shows that the dominant contribution arises from non-dissociative photoionization of H_2 or D_2 with typically 20 coinc s^{-1} ($\approx 96\%$), DPI of the parent molecule amounts to about 0.6 coinc s^{-1} ($\approx 3\%$) and the residual gas component (mainly H_2O^+ , OH^+ and H^+) could be kept below 0.2 coinc s^{-1} ($\approx 1\%$). These numbers reflect the respective photoionization cross sections and target densities, taking into account the effective collection efficiency for each molecular target. The coincidence rate of the order of 20 coinc s^{-1} corresponds typically to a rate of 0.1 event per pulse.

The electron–ion kinetic energy correlation diagram (KECD) is the first 2D observable which demonstrates that the acquisition of (H^+, e) coincident events is achieved and that the (V_{H^+}, V_e) correlation is properly determined. The KECDs derived from the (V_{H^+}, V_e) and (V_{D^+}, V_e) vector correlations are displayed in figures 4(a) and (b), respectively. They represent 2D histograms of the $(H^+/D^+, e)$ coincident events as a function of the ion fragment kinetic energy E_{H^+} or E_{D^+} (half of the KER of the $(H^+ + H)/ (D^+ + D)$ fragments) in abscissa and the electron energy E_e in ordinate. Their general structure has been observed and discussed earlier for SR excitation energies inducing resonant DPI of the Q_1 and Q_2 DES (Lafosse *et al* 2003, Martín *et al* 2007, Elkharrat *et al* 2009). For H21 incident light, the $(H^+/D^+, e)$ coincident events are distributed along the only populated dissociation limit L_1 ($H(1s) + H^+$) at $E_{Diss} \approx 18.076$ eV, with a major contribution of direct ionization into the dissociative component of the $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$ ground state, where most of the excess energy is released to the photoelectron, and to a lower extent into the $H_2^+(^2\Sigma_u^+)$ dissociative first excited state of the molecular ion, where most of the excess energy is released to the atomic fragments. These structures correspond to the $(12.8 \text{ eV} \leq E_e \leq 13.8 \text{ eV}, 0 \text{ eV} \leq E_{H^+/D^+} \leq 0.5 \text{ eV}, \text{ peak D})$ and $(0 \text{ eV} \leq E_e \leq 1.3 \text{ eV}, 6.2 \text{ eV} \leq E_{H^+/D^+} \leq 6.9 \text{ eV}, \text{ peak E})$ range, not including the broadening due to the instrumental resolution. The structures identified at intermediate E_e and E_{H^+} energies (band A) are the signature of AI processes involving mainly the $Q_1(^1\Sigma_u)$ and $Q_2(^1\Pi_u)$ lowest DES in each series. These states contribute differently to the ionization process as a function of the KER for the H_2 and D_2 isotopes, which are identical in terms of electronic

properties but dissociate at different nuclei velocity (Elkharrat *et al* 2009). Other structures contribute to the KECD: on the one hand, weak peaks are seen along the $E_+ = 0$ eV axis which correspond to DI of the H_2/D_2 molecule induced by the lower harmonics significantly attenuated by the multilayer mirrors in the incident light beam (see figure 3), harmonic H13 providing the largest contribution for $E_e \approx 1.5$ eV due to its lower attenuation (peak d). On the other hand, the KECD in figure 4(a) also shows a weak contribution of (H^+, e) events produced by DPI of H_2O absent in the KECD of the (D^+, e) events. In any case, selecting the coincident events along the L_1 diagonal filters the events coming from DPI of H_2 and D_2 .

4. Spectral dependence of ion fragment yields and angular distributions as a function of the ion fragment kinetic energy

In order to qualify the DPI measurements performed by irradiation with the broadband H21 femtosecond pulses, we compare these results with similar data recorded at the SR SOLEIL, mapping the 31.6–32.7 eV photon excitation energy region at six discrete energies.

4.1. Spectral dependence of the H^+/D^+ ion fragment energy spectra

For a quantitative comparison of the electron–ion kinetic energy distributions, it is convenient to plot the 1D ion yield as a function of the E_{H^+}/E_{D^+} ion energy, as shown in figure 5. We select the 2–8 eV E_+ ion energy range where the most interesting dynamical features occur, for which a 4π collection of both $(H^+/D^+, e)$ particles is achieved, and normalize the set of spectra in this energy region. The 1D histogram is obtained after selection of the $(H^+/D^+, e)$ coincident events along the L_1 diagonal and projection onto the E_{H^+/D^+} axis.

Although the statistical quality of the two sets of measurements is quite different, with about 3000 events in each set for the H21 data, compared to 150 000 events for the SR data acquired in a comparable time, the comparison

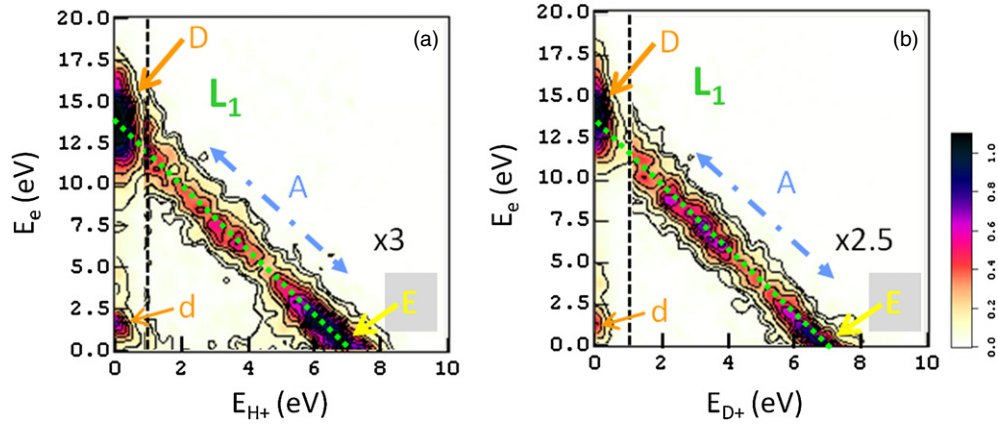


Figure 4. Kinetic energy correlation diagram (KECD) of the (H^+, e) (a) and (D^+, e) (b) coincident events produced in DPI of H_2 and D_2 by H21 fs pulses. The green dotted line represents the $\text{H}^+ + \text{H}(1s)$ L_1 dissociation limit. The event dispersion about the dotted line illustrates the energy resolution resulting from the instrumental widths (see section 2.1). The dominant peak D corresponds to DI into the dissociative continuum of the $\text{H}_2^+(^2\Sigma_g^+)$ / $\text{D}_2^+(^2\Sigma_g^+)$ ground state, resp., whereas peak E is assigned to DI into the repulsive $\text{H}_2^+(^2\Sigma_u^+)$ / $\text{D}_2^+(^2\Sigma_u^+)$ state. The elongated structure A (blue dotted-dashed line) is the signature of the populated autoionization channels: its intensity distribution along the L_1 diagonal is significantly different for the H_2 to D_2 isotopes (see the text). Peak d corresponds to DI into the $\text{H}_2^+(^2\Sigma_g^+)$ / $\text{D}_2^+(^2\Sigma_g^+)$ ground state, induced by harmonic H13, less strongly attenuated than the H19-H15 series. Colour scale in arbitrary units going from white (zero) to black (maxima) as shown, with $3 \times$ and $2.5 \times$ amplification factors of the right part of the KECDs ($1 \leq E_{\text{H}^+/\text{D}^+} \leq 10$ eV) relative to the left part ($0 \leq E_{\text{H}^+/\text{D}^+} \leq 1$ eV) delimited by the vertical dashed line in (a) and (b), respectively. Contour lines feature 10% gaps of the maximum value.

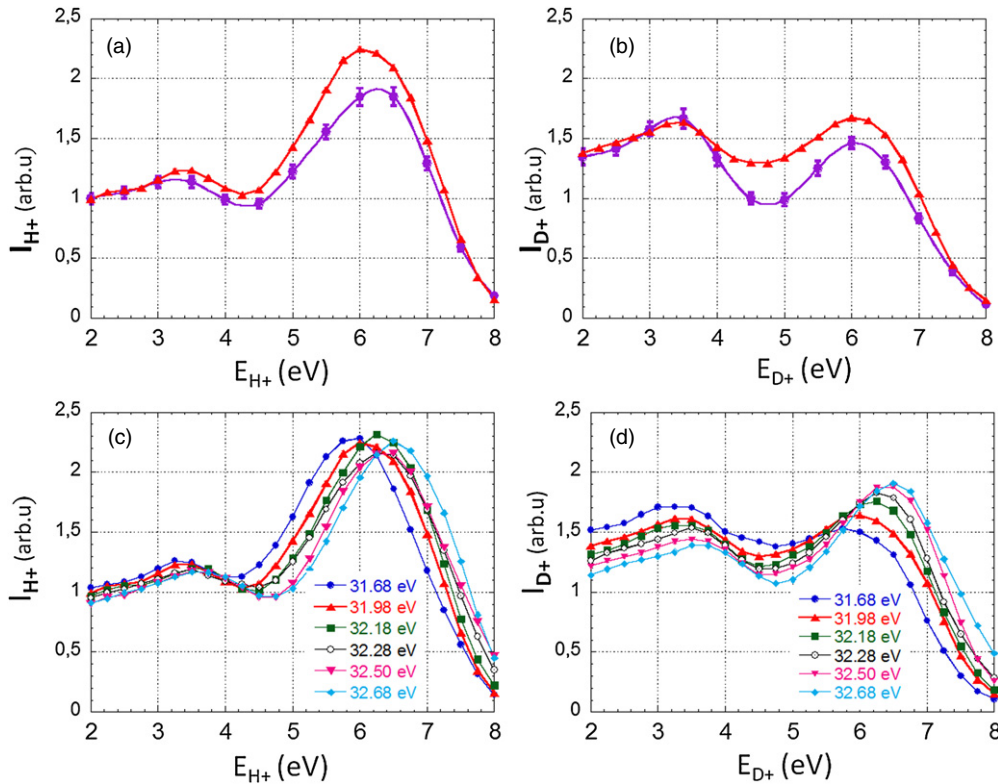


Figure 5. I_{H^+} (a) and I_{D^+} (b) ion yield spectra as a function of the E_+ ion kinetic energy measured for DPI of H_2 (resp. D_2) induced by H21 (purple dots) compared to those induced by SR at 31.98 eV (red-up triangles, also included in (c) and (d)); I_{H^+} (c) and I_{D^+} (d) ion yield spectra measured for DPI of H_2 (resp. D_2) induced by the SR at six photon excitation energies: 31.68 eV (blue dots), 31.98 eV (red up-triangles), 32.18 eV (green squares), 32.28 eV (black circles), 32.50 eV (pink down-triangles) and 32.68 eV (light-blue diamonds). Here, each data point corresponds to an integration band of $\Delta E_+ = 1$ eV and $\Delta E_+ = 0.5$ eV for the H21 and the SR experiments, respectively. The spectra are normalized to the integral cross section in this energy region. Error bars of the SR measurements have a size comparable to the symbols in the graph.

is very consistent. The two maxima at $E_{\text{H}/\text{D}^+} \approx 3.5$ eV and $E_{\text{H}/\text{D}^+} \approx 6$ eV in the $I(E_{\text{H}^+})$ or and $I(E_{\text{D}^+})$ spectra, with a relative importance specific of the H_2 or D_2 isotope, are

well identified in the H21 fs experiment. Furthermore, the clear evolution of the ion yield spectra with photon energy at SOLEIL, in particular for the D_2 target, supports the excitation

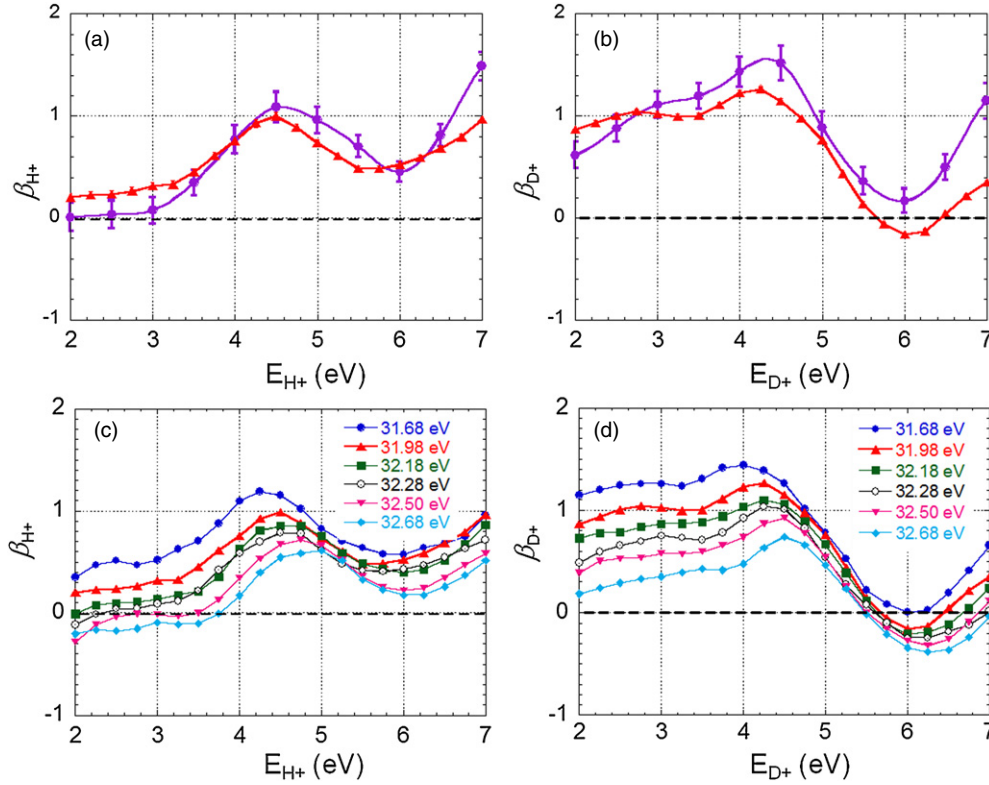


Figure 6. β_{H^+} (a) and β_{D^+} (b) ion fragment asymmetry parameters as a function of the E_+ ion kinetic energy measured for DPI of H_2 (resp. D_2) induced by H21 (purple dots) compared to those induced by SR at 31.98 eV (red-up triangles, also included in (c) and (d)); β_{H^+} (c) and β_{D^+} (d) asymmetry parameters measured for DPI of H_2 (resp. D_2) induced by the SR at six photon excitation energies: 31.68 (blue dots), 31.98 (red up-triangles), 32.18 (green squares), 32.28 (black circles), 32.50 (pink down-triangles) and 32.68 eV (light-blue diamonds). Error bars of the SR measurements have a size comparable to the symbols in the graph.

energy assigned to the H21 harmonic as ranging between 31.68 and 31.98 eV.

4.2. Spectral dependence of the angular distribution of the H^+/D^+ ion fragments

The second step of comparison between the outcome of the H21 induced DPI reactions and the set of reference measurements performed at SOLEIL is presented in figure 6. It displays the H^+/D^+ ion fragment angular distribution relative to the polarization axis in terms of the 1D β_{H^+/D^+} ion asymmetry parameter dependence as a function of the ion kinetic energy, where $-1 \leq \beta \leq 2$. Here again, the evolution of the β_{H^+} and β_{D^+} asymmetry parameters for DPI induced by the H21 fs pulses is quite similar to that measured for an SR excitation energy $h\nu \approx 31.9$ eV. The positive β values characterize the overall dominant role of the parallel transition at this excitation energy in the $E_{H^+} \geq 3.5$ eV range for H_2 and $2 \text{ eV} \leq E_{D^+} \leq 5.5$ eV for D_2 , involving primarily the resonant excitation and subsequent AI of the $Q_1(^1\Sigma_u^+)$ state, as discussed in section 5. The minimum observed for β_{H^+} and β_{D^+} around $E_{D^+} \approx 6$ eV, more pronounced for D_2 , indicates the contribution of the perpendicular transition assigned to AI of the $Q_2(^1\Pi_u)$ state. The different evolution of β_{H^+} and β_{D^+} as a function of the KER for the H_2 and D_2 isotopes is consistent with the fact that AI of the $Q_1(^1\Sigma_u^+)$ state dominates at lower KER values for D_2 than for H_2 .

The significant spectral dependence of the β_{H^+/D^+} curves, which decrease with increasing photon energy, illustrates the increasing contribution of resonant excitation and subsequent AI of the $Q_2(^1\Pi_u)$ state when the photon excitation energy gets higher.

5. Molecular frame photoemission

Within the axial recoil approximation (Zare 1967) which applies for the studied fast dissociation of the H_2 / D_2 and H_2^+ / D_2^+ repulsive states, the angular analysis of the measured $(\mathbf{V}_{H^+}, \mathbf{V}_e)$ and $(\mathbf{V}_{D^+}, \mathbf{V}_e)$ vector correlations for a given selection of coincident events gives access to the MFPADs, for any orientation of the molecular axis with respect to the polarization axis. The generalized MFPAD $I(\chi, \theta_e, \phi_e)$ is a function of the polar angle χ which refers to the molecular orientation relative to the polarization axis and the electron emission direction (θ_e, ϕ_e) characterized by a polar and an azimuthal angles in the MF frame. The polar angle θ_e is relative to the molecular axis z_{MF} and ϕ_e accounts for the MF angular dependence relative to the polarization. The evolution of these observables as a function of the ion fragment energy, or KER, provides the most sensitive probe of the photoionization dynamics and its coupling with the nuclear motion. Using the formalism developed previously, gathering the dynamical information in terms of four $F_{LN}(\theta_e)$ functions, with $L = (0, 2)$

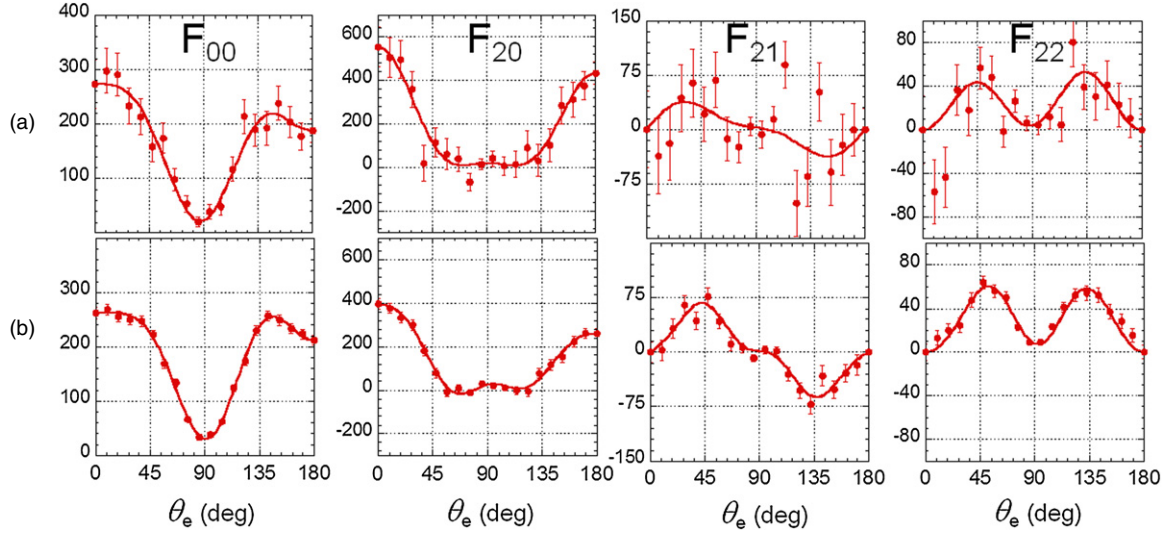


Figure 7. Linear plots of the $F_{00}(\theta_e)$, $F_{20}(\theta_e)$, $F_{21}(\theta_e)$, and $F_{22}(\theta_e)$ functions at the ion kinetic energy $E_{H^+} = 5.5$ eV measured for DPI of H_2 induced by H21 (a) and by synchrotron radiation for a photon energy $h\nu = 31.98$ eV (b). Data are represented by red points with the corresponding statistical error bars, and red thin lines are Legendre polynomial fits of the F_{LN} s (see equation (1)). The two sets of functions are normalized to a common value of the photoionization cross section (here in arbitrary units), i.e., such that the integral of $F_{00}(\theta_e) \sin(\theta_e)$ from 0 to π is identical.

and $N = (0, 1, 2)$ when PI is induced by linearly polarized light, is an efficient mean to describe MF photoemission (Lucchese *et al* 2002, Doweck and Lucchese 2012). The $F_{LN}(\theta_e)$ functions are partial-wave expanded as follows:

$$F_{LN}(\theta_e) = \sum_L C_{L/LN} P_L^N(\cos \theta_e), \quad (1)$$

where the $C_{L/LN}$ coefficients express directly in terms of the photoionization dipole matrix elements (Lucchese *et al* 2002). In this study, the F_{LN} quantities are a function of both the electron emission polar angle with respect to the molecular axis and the E_{H^+/D^+} (E_+) ion kinetic energy. The general expression of the MFPAD writes in the simple form:

$$I(\chi, \theta_e, \phi_e, E_+) = F_{00}(\theta_e, E_+) + F_{20}(\theta_e, E_+) P_2^0(\cos \chi) \\ + F_{21}(\theta_e, E_+) P_2^1(\cos \chi) \cos(\phi_e) \\ + F_{22}(\theta_e, E_+) P_2^2(\cos \chi) \cos(2\phi_e) \quad (2)$$

where the χ and ϕ_e dependence is in terms of the four $P_L^N(\cos \chi)$ associated Legendre polynomials and the simple $\cos(\phi_e)$ and $\cos(2\phi_e)$ functions, respectively. The F_{LN} functions are derived from a fit of the measured $I(\chi, \theta_e, \phi_e, E_+)$ angular distribution according to equation (1), using the whole statistics of the measurement in the KER region of interest. Here again we focus on the 2–8 eV E_{H^+/D^+} energy range where the most interesting dynamical features occur. Once the F_{LN} functions are determined, the MFPADs $I(\chi, \theta_e, \phi_e, E_+)$ are obtained using equation (2) with the same statistical quality for any given orientation χ of the molecular axis. This method is therefore particularly appropriate for the present experimental conditions, when DPI is induced by the 1 kHz HHG light source.

For the data reported in this paper, where photoionization was induced by linearly polarized light **P**, we select MFPADs for the $\chi = 0^\circ$ and $\chi = 90^\circ$ molecular orientations relative to **P**, which represent the parallel and perpendicular components of

the PI transition. The $I_{\chi=0^\circ}(\theta_e, E_+)$ MFPAD has a cylindrical symmetry, and the $I_{\chi=90^\circ}(\theta_e, \phi_e, E_+)$ is characterized by a $\cos(2\phi_e)$ azimuthal dependence. Together with the 3D MFPADs for the $\chi = 0^\circ$ and $\chi = 90^\circ$ molecular orientations, it is convenient to display the cuts of the two MFPADs in the plane $\phi_e = 0^\circ/\phi_e = 180^\circ$ defined by the molecular and polarization axes, for a quantitative evaluation of the statistical quality of the data, according to

$$I_{\chi=0^\circ}(\theta_e, E_+) = F_{00}(\theta_e, E_+) + F_{20}(\theta_e, E_+), \quad (3)$$

and

$$I_{\chi=90^\circ}(\theta_e, E_+) = I_{\chi=90^\circ}^{\phi_e=0^\circ-180^\circ}(\theta_e, E_+) \\ = F_{00}(\theta_e, E_+) - \frac{1}{2}F_{20}(\theta_e, E_+) + 3F_{22}(\theta_e, E_+). \quad (4)$$

5.1. F_{LN} functions and MFPADs for DPI of H_2 and D_2 for $E_+ \approx 5.5$ eV ion kinetic energy

Figure 7 displays linear plots of the $F_{00}(\theta_e)$, $F_{20}(\theta_e)$, $F_{21}(\theta_e)$ and $F_{22}(\theta_e)$ functions measured for DPI of H_2 induced by H21 fs pulses, selecting coincident events corresponding to a central ion kinetic energy $E_{H^+} = 5.5$ eV ($5 \leq E_{H^+} \leq 6$ eV). We select this E_+ ion fragment energy as an example to illustrate the MFPADs, on the one hand because it is close to a maximum in the ion yield spectra for both targets, and on the other hand because the β_{H^+} and β_{D^+} asymmetry parameters display a minimum in this energy range, which corresponds to a rather balanced contribution of parallel and perpendicular transitions. The characteristic oscillatory behaviour of the $F_{LN}(\theta_e)$ functions displayed in figure 7 are well identified, with fingerprints quite similar, within the statistical error bars, to those measured for the same E_{H^+} energy selection after excitation by a photon of $h\nu = 31.98$ eV at the SR, also shown in figure 7. $F_{22}(\theta_e)$ is of positive sign for the studied processes

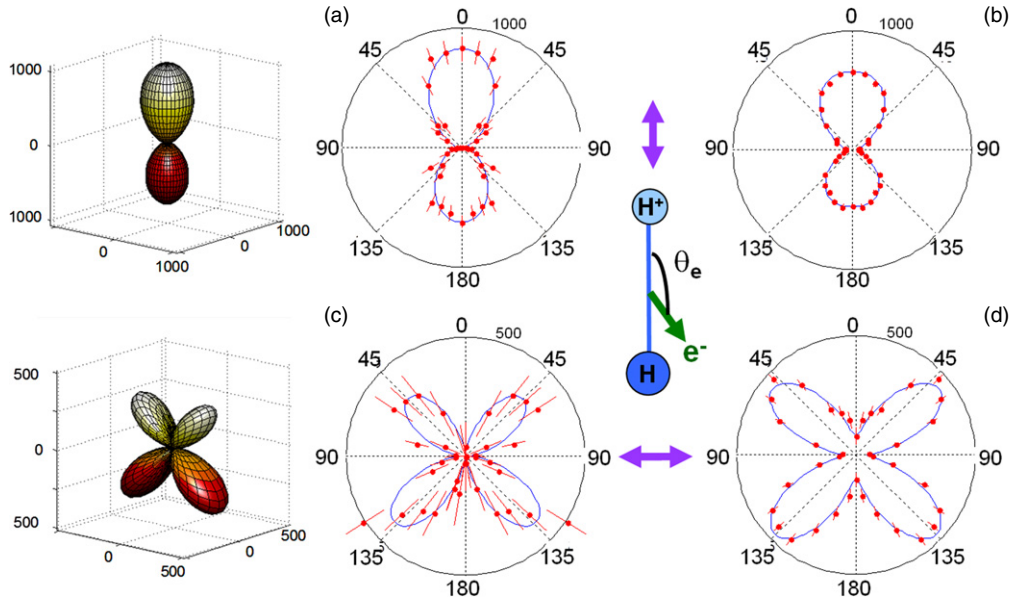


Figure 8. 3D emission diagrams and polar plots representing the molecular-frame photoelectron angular distributions (MFPADs) for DPI of H_2 according to equation (1), (3) and (4) for an ion kinetic energy $E_{\text{H}^+} = 5.5$ eV. DPI induced by linearly polarized light parallel to the molecular axis for H21 fs pulses (a) and for SR at a photon energy $h\nu = 31.98$ eV (b); DPI induced by linearly polarized light perpendicular to the molecular axis for H21 fs pulses (c) and for SR at a photon energy $h\nu = 31.98$ eV (d). The normalization of the plots is consistent with that of the $F_{LN}(\theta_e)$ in figure 7. The 3D plots and the blue line in the 2D plots represent a Legendre polynomial fit of the MFPADs.

corresponding to a PI transition from a Σ^+ neutral state into an ionic state of same Σ^+ symmetry (Lucchese *et al* 2002). We recall that, due to the spectral width of the H21 pulses mentioned earlier, the angular results in figure 7(a) correspond to the integration over a broader excitation energy bandwidth for the H21 fs source (≈ 350 meV) than for the SR even when broadened to a 30 meV bandwidth.

The MFPADs derived from these F_{LN} functions using equations (2)–(4) for DPI of H_2 induced by H21 and SR are plotted in figures 8(a), (b) and (c), (d) for a molecule aligned parallel and perpendicular to the polarization axis, respectively, with the H^+ emission velocity being oriented in the upper direction. The 3D MFPADs are presented for the H21 induced DPI in (a) and (c). The minor differences observed in the F_{LN} functions in figures 7(a) and (b) lead to some differences in the MFPADs for H21 fs pulses and SR excitation modes as plotted in figure 8; however, the general features are quite comparable. The corresponding MFPADs for DPI of D_2 are displayed in figures 9(a), (b) and (c), (d) for the same $E_{\text{D}^+} \approx 5.5$ eV kinetic energy.

For H_2 , the MFPAD induced by H21 for a parallel transition ($\chi = 0^\circ$) (figure 8(a)) displays the typical pattern illustrating the dominant contribution of a scattering p-partial wave, with a notable backward–forward (BW–FW) asymmetry favouring electron emission in the direction of the emitted H^+ ionic fragment. Such anisotropies previously observed at neighbour photon excitation energies (Lafosse *et al* 2003) are assigned to quantum interferences between undistinguishable reaction pathways, here between direct ionization through the $\text{H}_2^+(^2\Sigma_u^+)$ ionic state and AI from the $Q_1(^1\Sigma_u^+)$ state through the $\text{H}_2^+(^2\Sigma_g^+)$ ground state (Fernández and Martín 2009). These emission anisotropies are known to vary significantly

as a function of the KER of the atomic fragments and photon energy. For a perpendicular transition ($\chi = 90^\circ$) (figure 8(c)), the MFPAD is characterized by the dominant contribution of a d-partial wave and also displays a strong emission asymmetry as identified previously (Martín *et al* 2007). In this case, it is due to the interference between two channels of $\text{H}_2^+(^2\Sigma_g^+)$ and $\text{H}_2^+(^2\Sigma_u^+)$ ionic core, respectively, resulting from AI of the $Q_2(^1\Pi_u)$ state (Martín *et al* 2007, Fernández and Martín 2009). Consistent with the similarity between the F_{LN} functions measured for DPI induced by H21 and SR shown in figure 7, the MFPADs for the ($\chi = 0^\circ$) and ($\chi = 90^\circ$) at an SR photon energy $h\nu = 31.98$ eV reported in figures 8(b) and (d) display the similar features as those induced by H21.

Considering the MFPADs for DPI of D_2 for $E_{\text{D}^+} = 5.5$ eV in figure 9, the main difference with the H_2 target is observed for the parallel transition where the measured distribution displays an inverse BW–FW emission asymmetry, favouring now the emission of the photoelectron in the direction opposite to that of the D^+ ion fragment. It is notable that the measured emission anisotropies discussed in figures 8 and 9 appear larger for the reported H21 data than for those obtained using SR, although the histogramming integration bands are broader (1 eV) for H21 than for SR (0.5 eV). These effects possibly related to the spectral broadband of harmonic light could be explored in further detail, e.g., using a ‘narrow’ polarization gate to significantly vary the pulse duration and its spectral width. As mentioned in section 2.2, the operation of a polarization gate to control the H21 spectral profile has not been fully conclusive in our conditions, and will be repeated in a further campaign; we therefore do not discuss extensively the possible effects of the XUV spectral width on MFPAD in the present results.

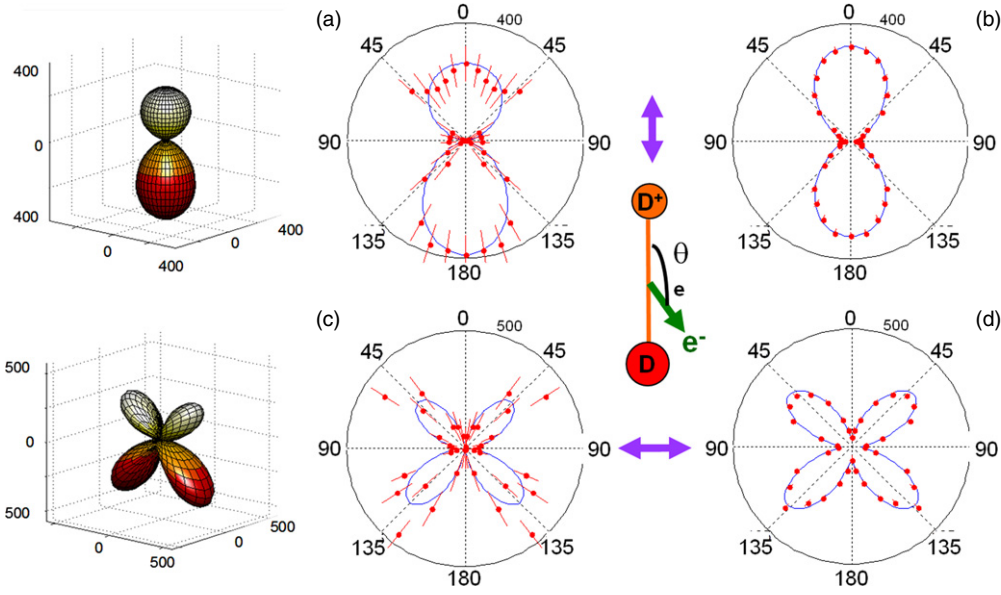


Figure 9. 3D emission diagrams and polar plots representing the MFPADs for DPI of D_2 according to equations (1), (3) and (4) for an ion kinetic energy $E_{D^+} = 5.5$ eV. DPI induced by linearly polarized light parallel to the molecular axis for H21 fs pulses (a) and for the SR at a photon energy $h\nu = 31.98$ eV (b); DPI induced by linearly polarized light perpendicular to the molecular axis for H21 fs pulses (c) and for SR at a photon energy $h\nu = 31.98$ eV (d). The 3D plots and the blue line in the 2D plots represent a Legendre polynomial fit of the MFPADs.

Due to the low statistics for DPI of H_2 and D_2 induced by the 1 kHz H21 light source, we discuss in the following section an appropriate method to visualize the main features of the MFPADs evolution with the ion fragment kinetic energy, as well as their comparison with the results of the spectrally resolved investigation performed at SOLEIL.

5.2. Evolution of the MFPADs as a function of the ion kinetic energy using Legendre polynomial expansion

An efficient way to synthesize the evolution of the MFPADs as a function of the E_+ ion kinetic energy is to take advantage of the partial-wave expansion of the $F_{LN}(\theta_e)$ functions as described in equation (1), and plot the evolution of the $C_{L'LN}$ dynamical coefficients. Consistent with the presentation of the MFPADs for the $\chi = 0^\circ$ and $\chi = 90^\circ$ molecular orientations in section 4.1, we present here the coefficients of the Legendre polynomial expansion of the $I_{\chi=0^\circ}(\theta_e)$ and $I_{\chi=90^\circ}(\theta_e)$ MFPADs. For simplicity, $I_{\chi=90^\circ}(\theta_e, E_+)$ is reduced in this section to its main contribution:

$$I_{\chi=90^\circ}(\theta_e, E_+) = F_{00}(\theta_e, E_+) - \frac{1}{2}F_{20}(\theta_e, E_+) \quad (5)$$

which corresponds to the expression of $I_{\chi=90^\circ}(\theta_e, \phi_e, E_+)$ averaged over ϕ_e .

Under such conditions, both $I_{\chi=0^\circ}(\theta_e)$ and $I_{\chi=90^\circ}(\theta_e)$ expand in terms of $P_{L'}^0(\cos(\theta_e))$ Legendre polynomials involving then a set of $D_{L'}$ single index dynamical parameters, according to

$$I_{\chi=0^\circ/\chi=90^\circ}(\theta_e, E_+) = \sum_{L'=0}^{2l_{\max}} D_{L'(0^\circ/90^\circ)}(E_+) P_{L'}[\cos(\theta_e)], \quad (6)$$

where l_{\max} is the maximum angular momentum considered in the partial wave expansion. Here $l_{\max} = 3$ corresponds to the inclusion of up to f partial waves. The evolution of the

$D_{L'}$ coefficients, where L' is even, characterizes the outcome of the dominant partial waves as a function of the KER, whereas those with odd L' values, of smaller amplitude, describe the BW–FW emission anisotropies. In this paper, we focus on the presentation of the $D_{L'}$ coefficients, for even L' values, which are the most robust in particular for DPI induced by the H21 fs pulses. BW–FW asymmetries derived for the DPI processes induced by the SR will be discussed separately. Figure 10 displays the evolution of the $D_{L'(0^\circ)}$ and $D_{L'(90^\circ)}$ coefficients, with $L' = 0, 2, 4, 6$, for DPI of H_2 (a), (b) and D_2 (c), (d) recorded at SOLEIL at a photon excitation energy $h\nu = 31.98$ eV. As discussed above, the isotope effect when moving from H_2 to D_2 is most clearly observed for the parallel transition, where the maximum of the $D_{0(0^\circ)}$ cross section is reached for a higher E_+ kinetic energy for H_2 ($E_{H^+} \approx 6$ eV) than for D_2 ($E_{D^+} \approx 3.5$ eV), with a dominant contribution of a $p\sigma$ partial wave in both cases. The $D_{0(90^\circ)}$ cross sections are quite similar for H_2 and D_2 ; they both display two maxima, the strongest around $E_+ \approx 6$ eV, with a large contribution of a $d\pi$ partial wave reflected here by a negative $D_{4(90^\circ)}$ parameter.

These characteristic features are quite well identified at the same level of the analysis for the DPI reactions induced by H21 fs pulses. This is illustrated in figure 11 for the major $D_{L'(0^\circ)}$ and $D_{L'(90^\circ)}$ coefficients, where they are compared with those measured at the closest photon excitation energy $h\nu = 31.98$ eV at SOLEIL.

6. Conclusion

We have presented a comparative study, in a VC experiment, of DPI in H_2 and D_2 after single photon excitation in the Q_1 and Q_2 DES region by XUV pulses around 32 eV, provided either by a femtosecond HHG source at a 1 kHz repetition rate, or by synchrotron radiation at SOLEIL (ps pulses at

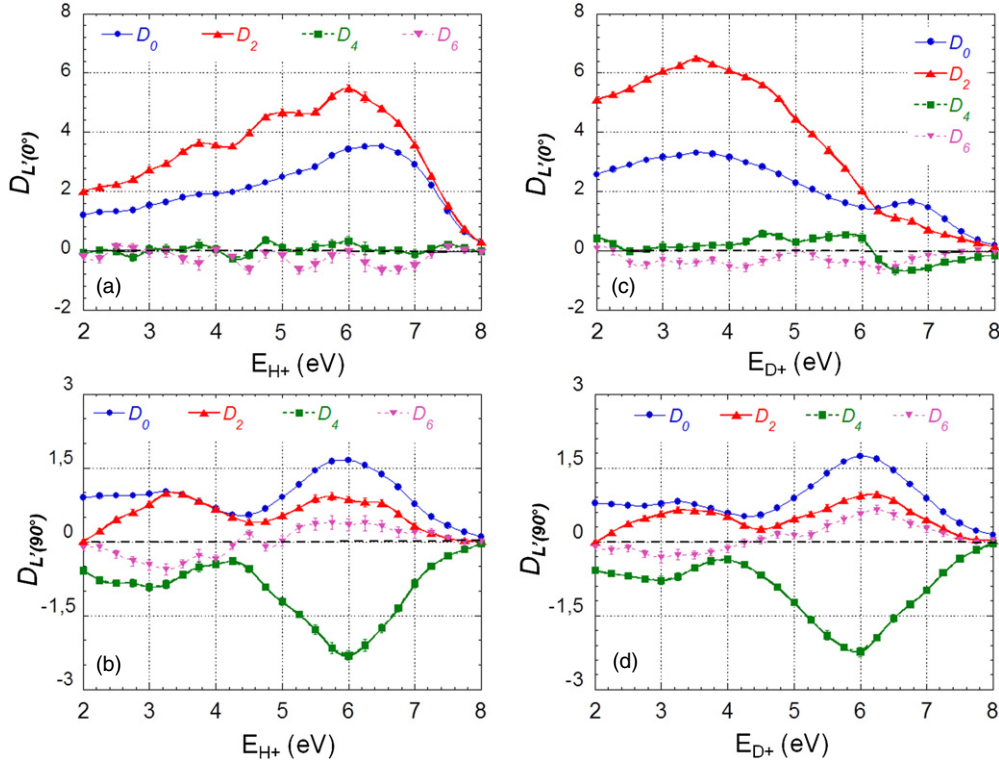


Figure 10. Evolution of the $D_{L'(0^\circ)}$ and $D_{L'(90^\circ)}$ Legendre polynomial expansion coefficients (see equation (6), with even L') for the parallel and perpendicular transitions, resp., as a function of E_+ ion kinetic energy, for DPI of H_2 (a), (b) and D_2 (c), (d) induced by an SR photon at $h\nu = 31.98$ eV. The normalization of the data is consistent with that of figure 5. Error bars have a size comparable to the symbols in the graph.

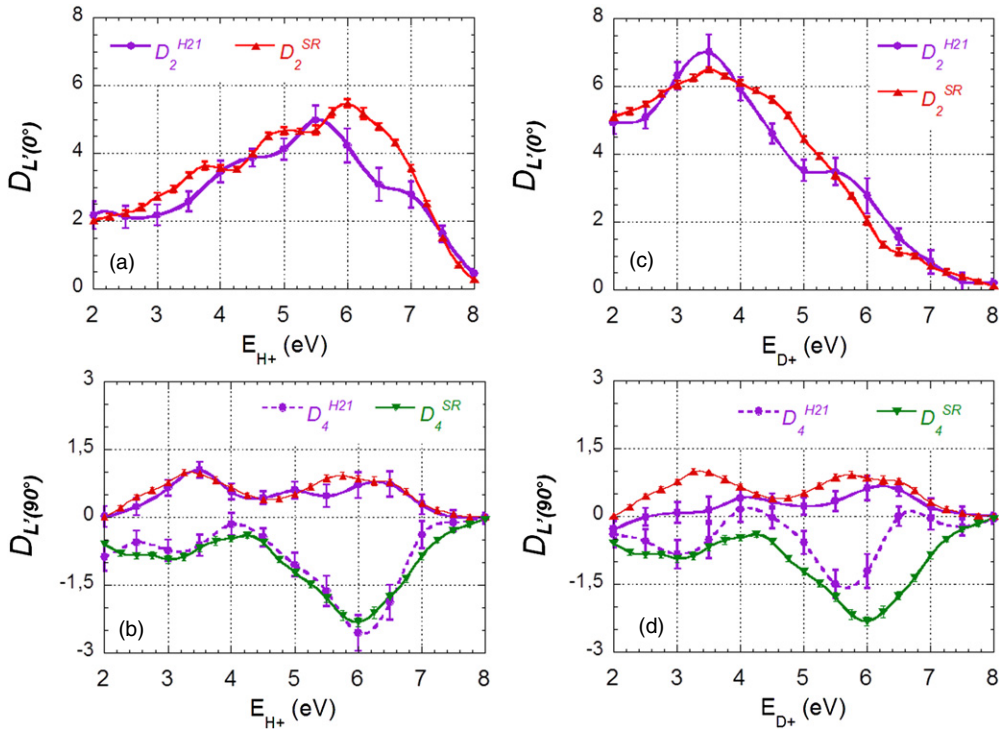


Figure 11. Comparison of the dominant $D_{L'(0^\circ)}$ and $D_{L'(90^\circ)}$ coefficients identified in figure 10 obtained for DPI of H_2 (a), (b) and D_2 (c), (d) induced by H21 (dots, purple) and SR photon at $h\nu = 31.98$ eV (triangles): $D_{2(0^\circ)}$ (a), (c), $D_{2(90^\circ)}$ and $D_{4(90^\circ)}$ (b), (d). The same legends are used for the $D_{2(0^\circ)}$ coefficients in (a), (c) and the $D_{2(90^\circ)}$ coefficients in (b), (d).

MHz repetition rate) which mainly serves as a reference. In the two experimental configurations, we measure a series of laboratory frame and molecular frame observables, such as the kinetic energy distribution of the ion/electron, asymmetry parameters, the molecular frame PADs which are analysed in terms of the $F_{LM}(\theta_e)$ functions and Legendre polynomials, and their evolution with ion kinetic energy. Despite a significantly lower statistics, detailed consistency between HHG and SR results demonstrates the feasibility of MFPAD determination in DPI using the femtosecond XUV harmonic source.

This study has clear objective to establish MFPAD as a highly sensitive and reliable photoionization-based probe of electronic/nuclear dynamics induced by a combination of as to fs XUV and laser pulses (Kelkensberg *et al* 2011, Tzallas *et al* 2011, Wörner *et al* 2010). These multiple pulse studies can still be referred to as pump/probe, although the complex sequence of coherent excitation in various ionization/fragmentation channels somewhat mixes the pump/probe distinction. It is the strength of time-resolved VC and MFPAD to reveal and monitor the details of this rich dynamics, with an fs to sub-fs time resolution. While VC in ground state molecules already requires long acquisition time for sufficient statistics at kHz repetition rate, it is even more demanding in multiple pulse experiment. This will be notably and straightforwardly improved using now available high repetition rate lasers—tens of kHz to MHz—delivering up to mJ femtosecond pulses to drive HHG (Boullet *et al* 2009, Rothhardt *et al* 2012, Heyl *et al* 2012), as well as using long-term actively stabilized optical arrangement for pulse superposition (Böttcher *et al* 2008).

Other improvements of VC studies in the XUV/fs range will come from impulsive laser alignment of the target molecules in the e^- /ion spectrometer, so that non-dissociative PI can be explored (Thomann *et al* 2008). Moreover, circularly polarized XUV pulses (Vodungbo *et al* 2011) of 10 fs duration with enough photons per pulse to pump the molecular system, combined with ~ 1 fs probe will allow studying the time evolution of circular dichroism in H_2 (Dowek *et al* 2010) and D_2 .

Among the several cases where MFPAD constitutes a unique probe observable, it is worth noting that it can support a tomographic reconstruction of molecular orbitals from molecular dipole measurements over a large continuum space (Santra 2006). Actually, it will be of high interest in future works to perform and compare time-resolved imaging of molecular orbitals by the two routes which have been proposed, on the one hand, the HHG-based ‘self-probing’ which is still debated (Itatani *et al* 2004, Haessler *et al* 2010, Vozzi *et al* 2011), on the other hand, the PI-based ‘external probing’ which has still to be demonstrated. Finally, either on HHG or at FEL sources, XUV/XUV pump–probe experiment where VC are measured will soon open a completely new field on nonlinear processes in the extreme-UV range.

Aknowledgments

We gratefully acknowledge fruitful discussions with P Salières, and A Palacios, H Bachau, F Martin and coworkers. We are very grateful to JC Houver for the development of data

analysis software for this research program. We acknowledge the SPAM Laser team members for their help in operating the PLFA laser and M Billon for his technical assistance for the femtosecond experiment. We are very grateful to L Nahon responsible for DESIRS beamline, G Garcia coordinator of SAPHIRS setup and their co-workers for their cooperation. We acknowledge the staff of synchrotron SOLEIL for operating the machine. We are grateful to E Bouisset, S Damoy, C Lacan from ISMO for their technical support. We acknowledge the support of C Elkharrat during the PLFA experiments, and the contribution of M Morand in a studentship training period. This work was supported by the Réseau Thématique de Recherche Avancée ‘Triangle de la Physique’ under contract «Dynelec» number 2008-046T, the Agence Nationale pour la Recherche under contract «AttoWave» number ANR-09-BLAN-0031-01, the LASERLAB-II transnational access network through ALADIN-JRA under contract RII3-CT-2003-506350. PB acknowledges the Centre National de la Recherche Scientifique for a delegation position.

References

- Alnaser A S, Maharjan C M, Tong X M, Ulrich B, Ranitovic P, Shan B, Chang Z, Lin C D, Cocke C L and Litvinyuk I V 2005 Effects of orbital symmetries in dissociative ionization of molecules by few-cycle laser pulses *Phys. Rev. A* **71** 031403
- Altucci C, Delfin Ch, Roos L, Gaarde M B, L’Huillier A, Mercer I, Starczewski T and Wahlstrom C G 1998 Frequency-resolved time-gated high-order harmonics *Phys. Rev. A* **58** 3934–41
- Bisgaard C Z, Clarkin O J, Wu G, Lee A M D, Gessner O, Hayden C C and Stolow A 2009 Time-resolved molecular frame dynamics of fixed-in-space CS_2 molecules *Science* **323** 1464–8
- Boguslavskiy A E, Mikosch J, Gijsbertsen A, Spanner M, Patchkovskii S, Gador N, Vrakking M J J and Stolow A 2012 The multielectron ionization dynamics underlying attosecond strong-field spectroscopies *Science* **335** 1336–40
- Böttcher F M, Manschwetus B, Rottke H, Zhavoronkov N, Ansari Z and Sandner W 2008 Interferometric long-term stabilization of a delay line: a tool for pump–probe photoelectron–photoion-coincidence spectroscopy on the attosecond time scale *Appl. Phys. B* **91** 287–93
- Boullet J, Zaouter Y, Limpert J, Petit S, Mairesse Y, Fabre B, Higuett J, Mével E, Constant E and Cormier E 2009 High-order harmonic generation at a megahertz-level repetition rate directly driven by an ytterbium-doped-fiber chirped-pulse amplification system *Opt. Lett.* **34** 1489–91
- Cao W *et al* 2011 Dynamic modification of the fragmentation of autoionizing states of O_2 *Phys. Rev. A* **84** 053406
- CEMOX Centrale d’Elaboration et de Métrologie des Optiques X (Platform LUMAT-CNRS FR 2764) www.cemox.u-psud.fr/
- Cornaggia C 2010 Enhancements of rescattered electron yields in above-threshold ionization of molecules *Phys. Rev. A* **82** 053410
- Cryan J P *et al* 2012 Molecular frame Auger electron energy spectrum from N_2 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 055601
- Davies J A, Continetti R E, Chandler D W and Hayden C C 2000 Femtosecond time-resolved photoelectron angular distributions probed during photodissociation of NO_2 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5983
- Diveki Z *et al* 2012 Spectrally-resolved multi-channel contributions to the harmonic emission in N_2 *New J. Phys.* **14** 023062
- Dowek D and Lucchese R R 2012 Photoionization dynamics: photoemission in the molecular frame of small molecules ionized by linearly and elliptically polarized light *Dynamical*

- Processes in Atomic and Molecular Physics* ed G Ogurtsov and D Dowek (Bussum, The Netherlands: Bentham) p 57–95 (doi:[10.2174/97816080524551120101](https://doi.org/10.2174/97816080524551120101))
- Dowek D, Perez-Torres J F, Picard Y J, Billaud P, Elkharrat C, Houver J C, Sanz-Vicario J L and Martin F 2010 Circular dichroism in photoionization of H₂ *Phys. Rev. Lett.* **104** 233003
- DTPI Détection: Temps, Position, Image; Technology Division of LUMAT (Federation FR2764, Univ Paris-Sud and CNRS) www.lumat.u-psud.fr/spip.php?article8
- Elkharrat C, Picard Y J, Billaud P, Houver J C and Dowek D 2009 Electron-ion vector correlations for the study of photoionization of molecules in the UVX range: From synchrotron radiation to short light pulses ed S Jacquemot, A Klisnick and Th Ruchon *UVX 2008:9e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV, et X: Applications et développements récents* (Paris: EDP Sciences) p 35–43 (doi:[10.1051/uvx/2009007](https://doi.org/10.1051/uvx/2009007))
- Fernández J and Martín F 2009 Electron and ion angular distributions in resonant dissociative photoionization of H₂ and D₂ using linearly polarized light *New J. Phys.* **11** 043020
- Gagnon E *et al* 2008 Time-resolved momentum imaging system for molecular dynamics studies using a tabletop ultrafast extreme-ultraviolet light source *Rev. Sci. Instrum.* **79** 063102
- González-Castrillo A, Palacios A, Catoire F, Bachau H and Martín F 2011 Reproducibility of observables and coherent control in molecular photoionization: from continuous wave to ultrashort pulsed radiation *J. Phys. Chem. A* **116** 2704–12
- Guyétand O *et al* 2008a Complete momentum analysis of multi-photon photo-double ionization of xenon by XUV and infrared photons *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 065601
- Guyétand O *et al* 2008b Evolution of angular distributions in two-colour, few-photon ionization of helium *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 051002
- Haessler S *et al* 2010 Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets *Nature Phys.* **6** 200–6
- Heyl C M, Güdde J, L'Huillier A and Höfer U 2012 High-order harmonic generation with μ J laser pulses at high repetition rates *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 074020
- Holmegaard L *et al* 2010 Photoelectron angular distributions from strong-field ionization of oriented molecules *Nature Phys.* **6** 428–32
- Itatani J, Levesque J, Zeidler D, Niikura H, Pépin H, Kieffer J C, Corkum P B and Villeneuve D M 2004 Tomographic imaging of molecular orbitals *Nature* **432** 867
- Ito K, Hall R I and Ukai M 1996 Dissociative photoionization of H₂ and D₂ in the energy region of 25–45 eV *J. Chem. Phys.* **104** 8449–57
- Jaron-Becker A, Becker A and Faisal F H M 2003 Dependence of strong-field photoelectron angular distributions on molecular orientation *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** L375–80
- Johnsson P *et al* 2009 Field-free molecular alignment probed by the free electron laser in Hamburg (FLASH) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** 134017
- Kelkensberg F *et al* 2009 Molecular dissociative ionization and wave-packet dynamics studied using two-color XUV and IR pump-probe spectroscopy *Phys. Rev. Lett.* **103** 123005
- Kelkensberg F *et al* 2011 Attosecond control in photoionization of hydrogen molecules *Phys. Rev. Lett.* **107** 043002
- Lafosse A, Brenot J C, Guyon P M, Houver J C, Golovin A V, Lebech M, Dowek D, Lin P and Lucchese R R 2002 Vector correlations in dissociative photoionization of O₂ in the 20–28 eV range: II. Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distribution *J. Chem. Phys.* **117** 8368
- Lafosse A, Lebech M, Brenot J C, Guyon P M, Jagutzki O, Spielberger L, Vervloet M, Houver J C and Dowek D 2000 Vector correlations in dissociative photoionization of diatomic molecules in the VUV range: strong anisotropies in electron emission from spatially oriented NO molecules *Phys. Rev. Lett.* **84** 5987
- Lafosse A, Lebech M, Brenot J C, Guyon P M, Spielberger L, Jagutzki O, Houver J C and Dowek D 2003 Molecular frame photoelectron angular distributions in dissociative photoionization of H₂ in the region of the Q₁ and Q₂ doubly excited states *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36** 4683–702 and ref. therein
- Landers A *et al* 2001 Photoelectron diffraction mapping: molecules illuminated from within *Phys. Rev. Lett.* **87** 013002
- Latimer C J, Dunn K F, O'Neill F P, MacDonald M A and Kouchi N 1995 Photoionization of hydrogen and deuterium *J. Chem. Phys.* **102** 722–5
- Le A T, Lucchese R R, Lee M T and Lin C D 2009 Probing molecular frame photoionisation via laser generated high-order harmonics from aligned molecules *Phys. Rev. Lett.* **102** 203001
- Lebech M, Houver J C and Dowek D 2002 Ion–electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses *Rev. Sci. Instrum.* **73** 1866–74
- Li W, Jaroń-Becker A A, Hoglea C W, Sharma V, Zhou X, Becker A, Kapteyn H C and Murnane M M 2010 Visualizing electron rearrangement in space and time during the transition from a molecule to atoms *Proc. Natl Acad. Sci.* **107** 20219–22
- Li W, Zhou X, Lock R, Patchkovskii S, Stolow A, Kapteyn H C and Murnane M M 2008 Time-resolved dynamics in N₂O₄ probed using high harmonic generation *Science* **322** 1207
- Liu X J *et al* 2008 Breakdown of the two-step model in K-shell photoemission and subsequent decay probed by the molecular-frame photoelectron angular distributions of CO₂ *Phys. Rev. Lett.* **101** 083001
- Lucchese R R, Lafosse A, Brenot J C, Guyon P M, Houver J C, Lebech M, Raseev G and Dowek D 2002 Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distributions of spatially oriented linear molecules *Phys. Rev. A* **65** 020702
- Mairesse Y, Gobert O, Breger P, Merdji H, Meynadier P, Monchicourt P, Perdrix M, Salières P and Carré B 2005 High harmonic XUV spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction *Phys. Rev. Lett.* **94** 173903
- Mairesse Y *et al* 2010 High harmonic spectroscopy of multichannel dynamics in strong-field ionization *Phys. Rev. Lett.* **104** 213601
- Martín F *et al* 2007 Single photon-induced symmetry breaking of H₂ dissociation *Science* **315** 629–33
- McFarland B K, Farrell J P, Bucksbaum P H and Gühr M 2008 High harmonic generation from multiple orbitals in N₂ *Science* **322** 1232–35
- Meckel *et al* 2008 Laser-induced electron tunneling and diffraction *Science* **320** 1478
- Nahon L, de Oliveira N, Garcia G A, Gil J F, Pilette B, Marcouillé O, Lagarde B and Polack F 2012 DESIRS: a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL *J. Synchrotron Radiat.* **19** 508–20
- Pavicic D, Lee K F, Rayner D M, Corkum P B and Villeneuve D M 2007 Direct measurement of the angular dependence of ionization for N₂, O₂, and CO₂ in intense laser fields *Phys. Rev. Lett.* **98** 243001
- Pérez-Torres J F, Morales F, Sanz-Vicario J L and Martín F 2009 Asymmetric electron angular distributions in resonant dissociative photoionization of H₂ with ultrashort XUV pulses *Phys. Rev. A* **80** 011402
- Reddish T J, Padmanabhan A, MacDonald M A, Zuin L, Fernández J, Palacios A and Martín F 2012 Observation of interference between two distinct autoionizing states in dissociative photoionization of H₂ *Phys. Rev. Lett.* **108** 023004
- Reid K L 2012 Photoelectron angular distributions: developments in applications to isolated molecular systems *Mol. Phys.* **110** 131–47
- Richard-Viard M, Delboulbé A and Vervloet M 1996 Experimental study of the dissociation of selected internal energy ions produced in low quantities: application to N₂O⁺ ions in the

- Franck–Condon gap and to small ionic water clusters *Chem. Phys.* **209** 159–67
- RoentDek see www.roentdek.com/
- Rothhardt J, Demmler S, Hädrich S, Limpert J and Tünnermann A 2012 Octave-spanning OPCPA system delivering CEP-stable few-cycle pulses and 22 W of average power at 1 MHz repetition rate *Opt. Express* **20** 10870
- Rouzée A, Kelkensberg F, Siu W K, Gademann G, Lucchese R R and Vrakking M J J 2012 Photoelectron kinetic and angular distributions for the ionization of aligned molecules using a HHG source *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45** 074016
- Rudenko A *et al* 2010 Exploring few-photon, few-electron reactions at FLASH: from ion yield and momentum measurements to time-resolved and kinematically complete experiments *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 194004
- Salières P, L'Huillier A, Antoine Ph and Lewenstein M 1999 Study of the spatial and temporal coherence of high-order harmonics *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **41** 83–142
- Sanchez I and Martin F 1997a Origin of unidentified structures in resonant dissociative photoionization of H₂ *Phys. Rev. Lett.* **79** 1654–7
- Sanchez I and Martin F 1997b The doubly excited states of the H₂ molecule *J. Chem. Phys.* **106** 7720–30
- Sanchez I and Martin F 1999a Multichannel dissociation in resonant photoionization of H₂ *Phys. Rev. Lett.* **82** 3775–8
- Sanchez I and Martin F 1999b Doubly excited autoionizing states of H₂ above the second ionization threshold: the Q₂ resonance series *J. Chem. Phys.* **110** 6702–13
- Sandhu A S, Gagnon E, Santra R, Sharma V, Li W, Ho P, Ranitovic P, Cocke C L, Murnane M M and Kapteyn H C 2008 Observing the creation of electronic Feshbach resonances in soft x-ray-induced O₂ dissociation *Science* **322** 1081
- Sansone G *et al* 2010 Electron localization following attosecond molecular photoionisation *Nature* **465** 763
- Santra R 2006 Imaging molecular orbitals using photoionization *Chem. Phys.* **329** 357–64
- Sanz-Vicario J L, Bachau H and Martín F 2006 Time-dependent theoretical description of molecular autoionization produced by femtosecond xuv laser pulses *Phys. Rev. A* **73** 033410
- Siu W K *et al* 2011 Attosecond control of dissociative ionization of O₂ molecules *Phys. Rev. A* **84** 063412
- Smirnova O, Mairesse Y, Patchkovskii S, Dudovich N, Villeneuve D, Corkum P and Ivanov M Yu 2009 High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules *Nature* **460** 972
- Sola I J *et al* 2006 Temporal and spectral studies of high-order harmonics generated by polarization-modulated infrared fields *Phys. Rev. A* **74** 013810
- Steri V, Radloff W, Schultz C P and Hertel I V 1999 Ultrafast photoelectron spectroscopy: Femtosecond pump-probe coincidence detection of ammonia cluster ions and electrons *Eur. Phys. J. D* **5** 97–106
- Tcherbakoff O, Mével E, Descamps D, Plumridge J and Constant E 2003 Time-gated high-order harmonic generation *Phys. Rev. A* **68** 043804
- Thomann I, Lock R, Sharma V, Gagnon E, Pratt S T, Kapteyn H C, Murnane M M and Li W 2008 Direct measurement of the angular dependence of the single-photon ionization of aligned N₂ and CO₂ *J. Phys. Chem. A* **112** 9382–6
- Torres R and Marangos J P 2007 Mapping of orbital structure from high harmonic generation through the molecular dipole moment *J. Mod. Opt.* **54** 1883
- Torres R *et al* 2010 Revealing molecular structure and dynamics through high-order harmonic generation driven by mid-IR fields *Phys. Rev. A* **81** 051802
- Tzallas P, Skantzakis E, Nikolopoulos L A A, Tsakiris G D and Charalambidis D 2011 Extreme-ultraviolet pump–probe studies of one-femtosecond-scale electron dynamics *Nature Phys.* **7** 781–4
- Vodungbo B *et al* 2011 Polarization control of high order harmonics in the EUV photon energy range *Opt. Express* **19** 4346–56
- Vozzi C, Negro M, Calegari F, Sansone G, Nisoli M, De Silvestri S and Stagira S 2011 Generalized molecular orbital tomography *Nature Phys.* **7** 822
- Vredenburg A, Roeterdink W G and Janssen M H M 2008 Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging of multiphoton multichannel photodynamics in NO₂ *J. Chem. Phys.* **128** 204311
- Wörner H J, Bertrand J B, Kartashov D V, Corkum P B and Villeneuve D M 2010 Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry *Nature* **446** 604
- Yagishita A, Hosaka K and Adachi J I 2005 Photoelectron angular distributions from fixed-in-space molecules *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **142** 295–312
- Zare R N 1967 Dissociation of H₂⁺ by electron impact: calculated angular distribution *J. Chem. Phys.* **47** 204–15

Références

- [1] G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zharebtsov, I. Znakovskaya, A. L'Huillier, M. Y. Ivanov, M. Nisoli, F. Martín, and M. J. J. Vrakking, *Nature* **465**, 763 (2010).
- [2] P. Ranitovic, C. W. Hogle, P. Rivière, A. Palacios, X.-M. Tong, N. Toshima, A. González-Castrillo, L. Martín, F. Martín, M. M. Murnane, and H. Kapteyn, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 912 (2014).
- [3] P. A. Carpeggiani, P. Tzallas, A. Palacios, D. Gray, F. Martín, and D. Charalambidis, *Phys. Rev. A* **89**, 023420 (2014).
- [4] A. Fischer, A. Sperl, P. Cörlin, M. Schönwald, H. Rietz, A. Palacios, A. González-Castrillo, F. Martín, T. Pfeifer, J. Ullrich, A. Senftleben, and R. Moshhammer, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 213002 (2013).
- [5] A. González-Castrillo, A. Palacios, H. Bachau, and F. Martín, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 063009 (2012).
- [6] A. Palacios, A. González-Castrillo, and F. Martín, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 3973 (2014).
- [7] C. Lefebvre, T. T. Nguyen-Dang, F. Dion, M. J. J. Vrakking, V. N. Serov, and O. Atabek, *Phys. Rev. A* **88**, 053416 (2013).
- [8] M. Glass-Maujean, *J. Chem. Phys.* **85**, 4830 (1986).
- [9] M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann, and H. Schmoranzer, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 2677 (2004).
- [10] M. Glass-Maujean and H. Schmoranzer, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 1093 (2005).
- [11] J. R. Machacek, V. M. Andrianarijaona, J. E. Furst, A. L. D. Kilcoyne, A. L. Landers, E. T. Litaker, K. W. McLaughlin, and T. J. Gay, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 045201 (2011).
- [12] J. Robert, F. Zappa, C. R. de Carvalho, G. Jalbert, R. F. Nascimento, A. Trimeche, O. Dulieu, A. Medina, C. Carvalho, and N. V. de C. Faria, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 183203 (2013).
- [13] R. Browning and J. Fryar, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **6**, 364 (1973).
- [14] A. U. Hazi, *J. Chem. Phys.* **60**, 4358 (1974).

- [15] S. Strathdee and R. Browning, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **12**, 1789 (1979).
- [16] K. Kirby, T. Uzer, A. C. Allison, and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **75**, 2820 (1981).
- [17] S. Kanfer and M. Shapiro, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **16**, L655 (1983).
- [18] F. Martín, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **32**, R197 (1999).
- [19] C. J. Latimer, K. F. Dunn, F. P. O'Neill, M. A. MacDonald, and N. Kouchi, *J. Chem. Phys.* **102**, 722 (1995).
- [20] C. J. Latimer, J. Geddes, M. A. MacDonald, N. Kouchi, and K. F. Dunn, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 6113 (1996).
- [21] K. Ito, R. I. Hall, and M. Ukai, *J. Chem. Phys.* **104**, 8449 (1996).
- [22] I. Sánchez and F. Martín, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3775 (1999).
- [23] I. Sánchez and F. Martín, *Phys. Rev. A* **60**, 2200 (1999).
- [24] J. L. Sanz-Vicario, H. Bachau, and F. Martín, *Phys. Rev. A* **73**, 033410 (2006).
- [25] D. Dowek, J. F. Pérez-Torres, Y. J. Picard, P. Billaud, C. Elkharrat, J. C. Houver, J. L. Sanz-Vicario, and F. Martín, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233003 (2010).
- [26] T. J. Reddish, A. Padmanabhan, M. A. MacDonald, L. Zuin, J. Fernández, A. Palacios, and F. Martín, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 023004 (2012).
- [27] J. Fernández and F. Martín, *New J. Phys.* **11**, 043020 (2009).
- [28] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, O. Jagutzki, L. Spielberger, M. Vervloet, J. C. Houver, and D. Dowek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5987 (2000).
- [29] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking, *Phys. Rep.* **330**, 95 (2000).
- [30] A. Lafosse, M. Lebech, J. C. Brenot, P. M. Guyon, L. Spielberger, O. Jagutzki, J. C. Houver, and D. Dowek, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 4683 (2003).
- [31] F. Martin, J. Fernandez, T. Havermeier, L. Foucar, T. Weber, K. Kreidi, M. Schoffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch, E. P. Benis, T. Osipov, A. L. Landers, A. Belkacem, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner, *Science* **315**, 629 (2007).
- [32] A. Fischer, A. Sperl, P. Cörlin, M. Schönwald, S. Meuren, J. Ullrich, T. Pfeifer, R. Moshhammer, and A. Senftleben, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **47**, 021001 (2014).

- [33] C. Elkharrat, Y. J. Picard, P. Billaud, J. C. Houver, and D. Dowek, in *UVX 2008 - 9e Colloq. Sur Sources Cohérentes Incohérentes UV VUV X - Appl. Dév. Récents* (EDP Sciences, 2009), pp. 35–43.
- [34] T. Jahnke, T. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 073002 (2002).
- [35] D. Dowek, M. Lebech, J. C. Houver, and R. R. Lucchese, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 211 (2004).
- [36] D. Dowek, M. Lebech, J. C. Houver, and R. R. Lucchese, *Mol. Phys.* **105**, 1757 (2007).
- [37] J. F. Pérez-Torres, J. L. Sanz-Vicario, K. Veyrinas, P. Billaud, Y. J. Picard, C. Elkharrat, S. Marggi Poullain, N. Saquet, M. Lebech, J. C. Houver, F. Martín, and D. Dowek, *Phys. Rev. A* **90**, 043417 (2014).
- [38] B. Sheehy, B. Walker, and L. F. DiMauro, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4799 (1995).
- [39] E. Charron, A. Giusti-Suzor, and F. H. Mies, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2815 (1995).
- [40] P. Billaud, M. Géléoc, Y. J. Picard, K. Veyrinas, J. F. Hergott, S. Marggi Poullain, P. Breger, T. Ruchon, M. Roulliay, F. Delmotte, F. Lepetit, A. Huetz, B. Carré, and D. Dowek, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 194013 (2012).

Conclusion

Cette thèse est dédiée à l'exploitation, par sa mesure, des propriétés remarquables de la photoémission dans le référentiel moléculaire (MFPAD). Pour cela, nous avons tiré parti des réactions de photoionisation dissociative (PID), induites par interaction avec le rayonnement synchrotron (SOLEIL) ou avec des trains d'impulsions attosecondes produits par génération d'harmoniques d'ordre élevé (LIDyL, CEA Saclay), en utilisant deux méthodes de spectroscopie en coïncidence d'impulsions électron-ion de type Corrélations Vectorielles et COLTRIMS. Le travail présenté s'articule autour de deux axes distincts : la caractérisation complète de l'état de polarisation d'un rayonnement incident par la réaction de PID induite, et l'étude de la dynamique ultrarapide dans la PID des molécules H_2 , D_2 et HD.

Nous avons montré à quel point la MFPAD est une sonde très sensible de l'état de polarisation du rayonnement ionisant qu'elle permet de caractériser complètement, en séparant notamment les composantes de la lumière polarisée circulairement et non polarisée, constituant ainsi une méthode de polarimétrie moléculaire. La comparaison des paramètres de Stokes, et des ellipses de polarisation reconstruites, mesurés par cette nouvelle méthode avec les résultats obtenus par le polarimètre optique VUV installé sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL a permis de qualifier sa précision. Son application à la caractérisation de la polarisation du rayonnement délivré dans le domaine des X mous, montre le caractère universel de la méthode qui peut être utilisée dans une large gamme de longueur d'onde.

Dans une deuxième phase, la méthode de polarimétrie moléculaire a été utilisée pour déterminer complètement l'état de polarisation elliptique du rayonnement harmonique généré dans des molécules de diazote N_2 alignées par des impulsions infrarouges (IR) femtosecondes polarisées linéairement, dans des molécules d'hexafluorure de soufre SF_6 par des impulsions IR polarisées elliptiquement, et dans un gaz atomique d'argon Ar en combinant deux faisceaux de génération à 800 nm et 400 nm polarisées circulairement. Ces expériences ont établi la possibilité d'appliquer cette méthode à une source lumineuse fonctionnant avec un taux de répétition de 1 kHz. L'analyse des MFPADs associées à la PID de la molécule NO, s'appuyant sur des mesures complémentaires réalisées auprès du rayonnement synchrotron, a montré que les schémas de génération dans les cibles de SF_6 et d'Ar produisent des harmoniques présentant une ellipticité remarquable proche de 1 ou -1. Dans le cas de la génération dans les molécules de N_2 alignées, les résultats obtenus à cette étape ont mis en évidence une dépolarisation significative du rayonnement généré. La comparaison des mesures de polarimétrie moléculaire avec celles de polarimétrie optique de type loi de Malus, ainsi qu'une simulation du processus de recombinaison mise en œuvre par le groupe Attophysique du LIDyL, sont actuellement en cours pour comprendre l'origine de cette dépolarisation.

Le second axe de ce travail de thèse a porté sur l'étude de la dynamique ultrarapide électron-noyaux associée aux réactions de PID des molécules H_2 , D_2 et HD, dans des expériences complètes induites par une lumière polarisée circulairement. La mesure du

dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire (CDAD) a révélé des brisures de symétries remarquables. La comparaison des résultats expérimentaux avec les calculs développés dans le groupe de F. Martín (Universidad Autónoma de Madrid, Espagne), conduite au niveau des MFPADs, de l'intégrale sur l'angle d'émission θ_e du photoélectron des fonctions F_{LN} , et des coefficients $C_{L'LN}$ du développement en polynômes de Legendre des fonctions F_{21} et F_{11} caractérisant le dichroïsme circulaire, permet d'interpréter les effets observés en termes d'interférences quantiques entre deux voies de symétrie Σ et Π , associées à des cœurs ioniques de symétrie u et g différente. La comparaison des résultats obtenus pour les isotopes H_2 et D_2 a motivé de nouvelles expériences mettant en œuvre la PID de la molécule HD, et une étude de la dépendance spectrale de la PID pour les trois isotopes.

Les perspectives de ce travail comportent plusieurs directions. Une prochaine étape envisagée dans l'étude de la dynamique de PID de la molécule H_2 est la mise en œuvre d'expériences à deux photons XUV impliquant l'excitation résonante d'un état intermédiaire auprès du laser à électrons libres (FEL) FERMI (Trieste, Italie). Dans la perspective de ce projet, j'ai eu la chance de participer à une campagne d'expériences menée à FERMI par le groupe de M. Meyer, qui a constitué une première approche des mesures impliquant le FEL. Ces expériences visaient à contrôler la dynamique de relaxation, entre déclin Auger résonant et non résonant, d'un état excité de l'iode atomique peuplé par l'absorption d'un photon XUV en présence d'un champ infrarouge intense.

Pour les études de dynamique moléculaire ultrarapide résolue en temps auprès des sources harmoniques, comme pour celles de polarimétrie moléculaire du rayonnement harmonique, les perspectives ouvertes par l'Equipex ATTOLAB qui inclut la construction d'une source harmonique très performante cadencée à 10 kHz, et par le projet OPT2X qui contribue à la définition de nouvelles lignes de lumière, constitueront une amélioration très significative des conditions de mise en œuvre des méthodes de spectroscopie en coïncidence électron-ion.

Résumé

Cette thèse est dédiée à l'étude et l'exploitation des propriétés remarquables de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (MFPAD pour *Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution*). Cette observable sensible permet de caractériser au meilleur niveau à la fois les processus de photoionisation (PI) de petites molécules, par la détermination des modules et phases relatives des éléments de matrice dipolaire, et l'état de polarisation du rayonnement ionisant, entièrement encodé dans son expression sous la forme des paramètres de Stokes (s_1, s_2, s_3), qui constituent les deux axes du travail présenté. La mesure des MFPADs combine une technique de spectroscopie tridimensionnelle en coïncidence des vecteurs vitesse du photoélectron et du photoion issus de la même réaction de photoionisation dissociative (PID) à l'utilisation de différentes sources de lumière : le rayonnement synchrotron d'une part, sur les lignes DESIRS et PLEIADES (SOLEIL), et le rayonnement harmonique (HHG) généré par l'interaction d'un champ laser intense sur une cible gazeuse d'autre part, sur la plateforme PLFA (SLIC, groupe Attophysique du LIDyL, CEA Saclay).

La première partie de la thèse est consacrée à la caractérisation complète de l'état de polarisation d'un rayonnement incident. Pour cela, une méthode originale de « polarimétrie moléculaire » est introduite et qualifiée sur la ligne DESIRS équipée d'un polarimètre optique VUV étalon. Mise en œuvre pour déterminer complètement l'ellipse de polarisation du rayonnement HHG produit dans différentes configurations sur la source secondaire XUV PLFA, elle conduit à des résultats originaux incluant notamment la distinction entre les composantes circulaire et non polarisée du rayonnement étudié.

La seconde partie porte sur la PID des molécules H_2 , D_2 et HD induite à résonance avec les états doublement excités Q_1 et Q_2 par une lumière polarisée circulairement. Dans cette région énergétique (30-35 eV) où l'ionisation directe, l'autoionisation et la dissociation sont en compétition sur une échelle de quelques femtosecondes, l'excitation photonique donne lieu à une dynamique couplée électron-noyau ultrarapide. Les asymétries remarquables observées dans le dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire, comparées aux calculs quantiques du groupe de F. Martín (UAM, Madrid), constituent une sonde sensible des interférences quantiques entre des chemins réactionnels indiscernables impliquant des cœurs ioniques de symétrie u/g différente.

Mots-clefs : photoionisation dissociative - coïncidence électron-ion - spectroscopie d'impulsions 3D - photoémission dans le référentiel moléculaire - MFPAD - dichroïsme circulaire - polarimétrie moléculaire - dynamique ultrarapide - autoionisation

Abstract

This thesis is dedicated to the study and the use of the remarkable properties of the molecular frame photoelectron angular distribution (MFPAD). This observable is a very sensitive probe of both the photoionization (PI) processes in small molecules, through the determination of the magnitudes and relative phases of the dipole matrix elements, and the polarization state of the ionizing light, which is entirely encoded in the MFPAD in terms of the Stokes parameters (s_1 , s_2 , s_3). MFPAD measurements take advantage of dissociative photoionization (DPI) processes by combining an electron-ion 3D momentum spectroscopy technique with the use of different radiation facilities: SOLEIL synchrotron (DESIRS and PLEIADES beamlines) and the XUV PLFA beamline (SLIC, LIDyL Attophysics group, CEA Saclay) based on the interaction of a strong laser field with a gaseous target called high harmonic generation (HHG).

The first part of the thesis is devoted to the complete characterization of the polarization state of an incoming radiation. In this context, an original “molecular polarimetry” method is introduced and demonstrated by comparison with a VUV optical polarimeter available on the DESIRS beamline. Using this method to determine the full polarization ellipse of HHG radiation generated in different conditions on the XUV PLFA facility leads to original results that include the challenging disentanglement of the circular and unpolarized components of the studied radiation.

The second part deals with the study of DPI of the H_2 , D_2 and HD molecules induced by circularly polarized light at resonance with the doubly excited states Q_1 and Q_2 . In this energy region (30-35 eV) where direct ionization, autoionization and dissociation compete on a femtosecond timescale, the photonic excitation gives rise to complex ultrafast electronic and nuclear coupled dynamics. The remarkable asymmetries observed in the circular dichroism in the molecular frame, compared to quantum calculations of the group of F. Martín (UAM, Madrid), constitute a very sensitive probe of the quantum interferences between indistinguishable DPI channels involving ionic states of different u/g symmetry.

Keywords: dissociative photoionization - electron-ion coincidence - 3D momentum spectroscopy - molecular frame photoemission - MFPAD - circular dichroism - molecular polarimetry - ultrafast dynamics - autoionization